



MÉMOIRE

PRÉSENTÉ À

L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À CHICOUTIMI

Comme exigence partielle de la maîtrise en ingénierie

Département des Sciences Appliquées

Pour l'obtention du grade de maître en ingénierie

PAR

WEI XU

(Code permanent: XUXW05609209)

**SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES REVÊTEMENTS
SUPERHYDROPHOBES À BASE D'ALUMINIUM POUR UNE
PROTECTION ACTIVE CONTRE LA CORROSION DES
SUBSTRATS MÉTALLIQUES**

Synthesis and characterization of Al-based superhydrophobic coatings for active corrosion
protection of metal substrates

Direction: Prof. Dilip K. Sarkar

Codirection: Prof. X. Grant Chen

Avril 2018

Résumé

Les métaux comme le cuivre, l'aluminium et l'acier ont de larges applications dans les industries, mais aucun métal n'est à l'abri de la corrosion dans tous les environnements. La corrosion est causée par des réactions chimiques entre le métal et les gaz ou des liquides dans le milieu environnant. Il est extrêmement important d'étudier les méthodes de prévention de la corrosion. Aujourd'hui, la fabrication de revêtements superhydrophobes sur le métal par électrodéposition est devenue une technique de prévention de la corrosion simple mais efficace. Les métaux comme le zinc, l'aluminium ou le magnésium ont les potentiels électrochimiques les plus négatifs et peuvent généralement être utilisés comme anodes sacrificielles pour protéger les métaux cathodiques contre la corrosion. Les revêtements organiques peuvent également être utilisés pour protéger les métaux de l'effet de dégradation des gaz environnementaux. Ainsi, dans cette étude, la tentative de synthèse de revêtements organiques superhydrophobes à base d'aluminium peut être considérée prometteuse pour protéger les substrats métalliques contre la corrosion.

Dans ce projet, des revêtements superhydrophobes de stéarate d'aluminium (AlSA) à base d'aluminium sont fabriqués par un procédé d'électrodéposition en une étape sur des substrats métalliques. Les caractéristiques morphologiques observées par microscopie électronique à balayage (MEB) indiquent que les revêtements sont constitués de particules à l'échelle micrométrique. En outre, les compositions chimiques de ces revêtements analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ainsi que la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) confirment la présence de Al ainsi que des radicaux méthyle, éthyle et polyéthyle. Une condition électrophorétique optimale qui permet l'obtention du plus grand angle de contact ($161^\circ \pm 1^\circ$) et de la plus petite

hystérésis d'angle de contact ($2^\circ \pm 1^\circ$) a été trouvée à un potentiel électrique d'environ 30 V pour d'un temps de dépôt de 10 minutes et lorsque le ratio molaire Al/SA est de 0.33 dans la solution. La résistance à la polarisation et la résistance au transfert de charge du cuivre revêtu de stéarate d'aluminium superhydrophobe s'avèrent être plus grandes que celles du substrat de cuivre nettoyé.

Pour améliorer la performance anticorrosion des revêtements superhydrophobes à base d'aluminium, des nanoparticules d'oxyde de zinc et une solution de nitrate de zinc ont été ajoutées dans l'électrolyte respectivement pour fabriquer les revêtements de stéarate d'aluminium modifiés sur des substrats métalliques par électrodéposition pour l'analyse des capacités de prévention de la corrosion. Les revêtements superhydrophobes de stéarate d'aluminium incorporés au Zn (Zn-AlSA) se sont révélés avoir de meilleures performances anticorrosion que les revêtements de stéarate d'aluminium modifié ZnO (ZnO-AlSA) sur des substrats de cuivre. Les caractéristiques morphologiques des revêtements Zn-AlSA observés par microscopie électronique à balayage démontrent que la rugosité de la surface du revêtement augmente avec le temps de dépôt. L'analyse spectroscopique par rayons X à dispersion d'énergie confirme la présence de l'atome Al et Zn dans le revêtement. La composition chimique du revêtement analysé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier montre les groupes fonctionnels distinctifs de -COOAl et -COOZn . La condition de préparation optimale sur des substrats de cuivre avec le temps de dépôt de 10 min a été trouvée lorsque la teneur en zinc dans l'électrolyte est de 15.7%, un tel revêtement montre une propriété de roulement d'eau supérieure, fournissant l'angle de contact maximal de 158° . On observe également que les résistances de polarisation et les résistances de transfert de charge déterminées à partir des courbes de Tafel et des tracés de Nyquist des

revêtements sur des substrats de cuivre augmentent avec le temps de dépôt. Le revêtement Zn-ALSA superhydrophobe préparé sur substrat d'aluminium avec une condition de préparation optimale offre une propriété anticorrosion supérieure pour le substrat en alliage d'aluminium avec une résistance de transfert de $5 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ et une résistance de polarisation de $4 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ lorsque le temps d'immersion est de 96 h.

Le revêtement de stéarate d'aluminium superhydrophobe et le revêtement d'aluminium incorporé au Zn préparés par électrodéposition peuvent fournir une excellente prévention de la corrosion pour les substrats métalliques, ce qui indique que les revêtements à base d'aluminium superhydrophobe ont l'application anticorrosion possible dans l'industrie.

Abstract

Metals like copper, aluminium and steel have wide applications in industries, however, no metal is immune to corrosion in all environments. Corrosion is caused by chemical reactions between metal and gasses or liquids in the surrounding environment. It is extremely important to investigate corrosion prevention methods. Nowadays, fabrication of superhydrophobic coatings on metal via electrodeposition has become a simple but effective corrosion prevention technique. Metals like zinc, aluminium or magnesium have the most negative electrochemical potentials and can generally be used as sacrificial anodes to protect cathodic metals against corrosion. Organic coatings can also be used to protect metals from the degradative effect of environmental gasses. Thus, in this study, the attempt of synthesizing superhydrophobic aluminium based organic coatings can be found promising to protect metal substrates against corrosion.

In this project, Al-based superhydrophobic aluminium stearate (AlSA) coatings are fabricated by one-step electrodeposition process on metallic substrates. The morphological features observed by scanning electron microscopy (MEB) indicate that the coatings are composed of micro-nano scale particles. Furthermore, the chemical compositions of these films analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) as well as energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS) confirm the presence of Al as well as methyl, ethyl and polyethyl radicals in the coatings. An optimum electrodeposition condition that provides the highest water contact angle ($161^\circ \pm 1^\circ$) and the lowest contact angle hysteresis ($2^\circ \pm 1^\circ$) is found to be around 30 V with a coating time of 10 min when the concentration of Al/SA molar ratio is 0.33 in the solution. The polarization resistance and charge transfer resistance of superhydrophobic aluminium stearate coated copper are found to quite larger

than cleaned copper substrate.

To enhance the anticorrosion performance of superhydrophobic aluminium-based coatings, zinc oxide nanoparticles and zinc nitrate solution were added into electrolyte respectively to fabricate the modified aluminium stearate coatings on metal substrates by electrodeposition to analyze corrosion prevention abilities. The superhydrophobic Zn-incorporated aluminium stearate (Zn-AlSA) coatings are proved to have better anticorrosion performance than the ZnO modified aluminium stearate (ZnO-AlSA) coatings on copper substrates. The morphological features of Zn-AlSA coatings observed by scanning electron microscopy demonstrate that the coating surface roughness increases with the deposition time. Energy dispersive X-ray spectroscopy analysis confirms the presence of atom Al and Zn in the coating. The chemical composition of the coating analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy shows the distinguishable functional groups of -COOAl and -COOZn. The optimum preparation condition on copper substrates with the coating time of 10 min was found when the zinc content in the electrolyte is 15.7%, such coating shows superior water roll off property, providing the maximum contact angle of 158°. It is also observed that the polarization resistance and charge transfer resistance determined from the Tafel curves and the Nyquist plots of the coatings on copper substrates increase with the coating time. Superhydrophobic Zn-AlSA coating prepared on aluminium substrate with the optimum preparation condition provides superior anticorrosion property for aluminium alloy substrate with the charge transfer resistance is 5 M Ω ·cm² and the polarization resistance of 4 M Ω ·cm² when the immersion time is 96 h.

Both superhydrophobic aluminium stearate coating and Zn-incorporated aluminium coating prepared by electrodeposition can provide excellent corrosion prevention for metal

substrates, which indicates that superhydrophobic aluminium-based coatings have the prospect anticorrosion application in industry.

Remerciements

Je voudrais exprimer ma grande gratitude au prof. Dilip K. Sarkar pour sa patience admirable, ses conseils précis, ses conseils d'experts, ses encouragements continus et son soutien financier tout au long de ce projet. Il m'a enseigné tant de choses précieuses non seulement pour faire de la recherche, mais aussi pour la vie. Cela a été mon grand plaisir de travailler avec lui et j'ai été extrêmement chanceuse d'avoir un directeur qui se souciait tellement de mon travail, et qui a répondu à mes questions si rapidement. En tant que professeur et directeur, il m'a montré, par son exemple, ce qu'un bon scientifique devrait être. Je voudrais également remercier sa femme, le Dr. Saleema Noormohammed, pour sa gentillesse et son aide chaleureuse.

Je suis particulièrement redevable à mon prof. co-directeur X.Grant Chen pour sa supervision, la gentillesse et la patience, ce travail n'aurait pas été possible sans son soutien financier et direction.

Je tiens à remercier le professeur Zhang Zhan pour son aide précieuse et ses conseils pour l'utilisation de MEB et la réalisation de l'analyse d'image.

Je remercie également les secrétaires du département des sciences appliquées: Mmes Manon Côté et Claudia Gauthier, pour leur patience et aide, et merci au directeur des études de cycles supérieurs en ingénierie: prof. Hassan Ezzaidi.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude au Dr. Xian-ai Huang pour sa disponibilité, sa collaboration et son assistance technique au laboratoire, ainsi que son mari, le professeur Kun liu, pour sa gentillesse.

Merci à mes amis et collègues (Jiawei Xiong, Ying Lu, Mathilde Paulet, Alice Rochas, Xingli Chen, Anu Mohan, Jayant Barode, Redouane Farid, Karthikeyan Rajan, Zhen Li,

Lanfeng Jin, Mengyun Liu, Sinan Chen, Anil Arici, Hélie Reininger, Juilie Bureau, Xavier Baril-Boudreault, Hugo Flores, Pierre Coursimault, Mickaël Trudel, Jean-Jacques Reig  au, Catherine Lamontagne etc.) pour leur aimable aide et suggestions pour mon projet, et surtout grâce à Chen Li pour son inspiration sans fin, merci à tous les techniciens (Dany Racine, Em  lie Brideau, Alexandre de CURAL (Centre universitaire de recherche sur l'aluminium) pour leur support technique.

Ce projet a également bénéficié du soutien du Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG), de l'Université du Québec    Chicoutimi (UQAC) et du Aluminium Reaserch Centre (REGAL). Je tiens à remercier ces organisations pour leur soutien    mes recherches.

Personne n'a été plus important pour moi dans la poursuite des études de maîtrise et de cette recherche que les membres de ma famille. Je voudrais remercier mes parents et ma soeur, leur amour et leurs conseils sont toujours avec moi dans tout ce que je poursuis.

Table des matières

Résumé	1
Abstract	4
Remerciements	7
Table des matières	9
Liste des figures.....	11
Liste des tableaux	21
Chapitre 1: Introduction	22
1.1 La superhydrophobicité	22
1.2 Problématique.....	26
1.3 Objectifs	28
1.4 Méthodologie.....	29
Chapitre 2: Revue de littérature.....	33
2.1 Préparation et caractérisation de l'oxyde d'aluminium	33
2.2 Préparation et caractérisation du stéarate d'aluminium	39
2.3 Préparation et application du revêtement à base d'aluminium	41
2.4 Préparation et caractérisation du stéarate de zinc	45
2.5 Mécanisme et application de revêtements superhydrophobes.....	47
2.6 Durabilité chimique et mécanisme des études de corrosion.....	53
2.7 Recherches antérieurs de la préparation de films minces superhydrophobes.....	59
Chapitre 3: Méthodologie et instrumentation.....	63
3.1 Matériaux.....	63
3.2 Préparation des échantillons	63

3.3 Caractérisation: mouillabilité, topographie, morphologie et microstructure, composition chimique, analyse de la corrosion	65
Chapitre 4: Synthèse des revêtements à base d'aluminium sur des substrats de cuivre à partir d'isopropoxyde d'aluminium par électrodéposition	70
4.1 Introduction	70
4.2 Méthodologie.....	71
4.3 Analyse des résultats	71
4.3.1 Analyse microscopique	72
4.3.2 confirmation de la déposition	73
4.3.3 Rugosité de surface et mouillabilité	74
4.3.4 Composition chimique.....	75
4.3.5 Diagrammes de diffraction des rayons X	77
4.3.6 Études de corrosion	77
4.4 Conclusions	80
Chapitre 5: Synthèse et caractérisation du revêtement de stéarate d'aluminium superhydrophobe sur cuivre par électrodéposition	81
5.1 Introduction	81
5.2 Méthodologie.....	82
5.3 Analyse des résultats	83
5.3.1 Effet du temps de dépôt sur les propriétés du revêtement d'AISA sur cuivre.....	83
5.3.2 Effet de la tension appliquée sur les propriétés du revêtement d'AISA sur cuivre	87
5.3.3 Effet du rapport molaire Al/SA sur les propriétés du revêtement d'AISA sur cuivre ..	89
5.3.4 Études de corrosion des revêtements d'AISA sur l'acier et l'aluminium.....	106
5.4 conclusions	111

Chapitre 6: Synthèse et caractérisation des revêtements superhydrophobes de stéarate d'aluminium Zn-incorporés par électrodéposition.....	112
6.1 Préparation et caractérisation du revêtement de stéarate d'aluminium modifié des nanoparticules de ZnO sur des substrats de cuivre.....	112
6.1.1 Introduction	112
6.1.2 Méthodologie.....	113
6.1.3 Analyse des résultats	113
6.2 Préparation et analyse de la corrosion des revêtements de stéarate d'aluminium superhydrophobe incorporés par $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	123
6.2.1 Introduction	124
6.2.2 Méthodologie.....	124
6.2.3 Analyse des résultats	125
6.3 Conclusions	138
Références:	140
Chapitre 7: Conclusions	145
Chapitre 8: Recommandations	148
Chapitre 9: Prix	149

Liste des figures

Figure 1.1 (a) Wenzel et (b) Cassie–Baxter modèles d'état illustrant l'angle de contact de l'eau [2-3].	23
Figure 2.1 Spectres infrarouges de la solution (a) et le gel traité à différentes températures (b) [43].	34

Figure 2.2 Spectre XRD de films d'alumine frittés à différentes températures: (a) 400 °C; (b) 600 °C; (c) 800 °C; (d) 1200 °C [43].	35
Figure 2.3 Morphologie de surface du revêtement de Al_2O_3 pulvérisé par plasma [45].	36
Figure 2.4 Morphologies de surface des échantillons d'aluminium anodisé, l'anodisation DC (a) et AC (b) effectuée à 100 V [46].	36
Figure 2.5 Spectre XRD de la poudre d' Al_2O_3 et du revêtement Al_2O_3 pulvérisé par plasma [46].	37
Figure 2.6 Schéma du processus de préparation du revêtement de Al_2O_3 TPB par la méthode MOD.	37
Figure 2.7 Images de topographie de revêtement préparées avec différentes vitesses de retrait. (a) $V_w = 100$ mm/min; (b) $V_w = 200$ mm/min; (c) $V_w = 300$ mm/min; (d) $V_w = 400$ mm/min [46].	38
Figure 2.8 Effet de la vitesse de retrait sur la résistance à la corrosion dans une solution de NaCl à 3.5 wt. %. (a) courbe de polarisation; et (b) la densité de courant de corrosion [46].	38
Figure 2.9 Effet du temps d'immersion sur la résistance à la corrosion du revêtement MOD Al_2O_3 . (a) courbe de polarisation; (b) densité de courant de corrosion. [46]	39
Figure 2.10 Images MEB de la surface de (a) substrat d'alliage d'aluminium nu; (b) substrat d'alliage d'aluminium gravé au NaOH; (c-e) des surfaces d'aluminium gravé au NaOH SA-passivées à 5 s, 1 min et 24 min. Les encarts montrent les gouttes d'eau et les angles de contact sur les surfaces respectives [48].	40
Figure 2.11 Illustration schématique de la formation de la surface superhydrophobe préparée par passivation SA sur substrat d'alliage d'aluminium gravé au NaOH [48].	41
Figure 2.12 Coupe transversale d'un échantillon d'essai revêtu et traité thermiquement [49].	42
Figure 2.13 Comparaison de l'attaque de corrosion et du taux de corrosion de aciers revêtus	

par ECX et ECA et acier Eurofer nu dans les mêmes conditions d'essai (550 °C, 0.1 m/s)	
[49].	43
Figure 2.14 Morphologie des films d'oxyde d'aluminium de (a) trois couches avant le traitement thermique, (b) trois couches après traitement thermique et (c) l'image en coupe transversale FESEM de ce revêtement [50].	44
Figure 2.15 Micrographies MEB électroniques secondaires montrant la surface supérieure de (a) l'alliage d'aluminium nu; (b) le substrat anodisé et (c) le substrat anodisé électrodéposé. Les inserts présentent les gouttes d'eau sur les surfaces et les microstructures agrandies [51].	46
Figure 2.16 Spectres XRD de (a) faible et (b) grand angle de (a1) alliage d'aluminium nu, (a2) AAO, (a3) substrat anodisé électrodéposé [51].	47
Figure 2.17 L'eau s'égoutte sur (a) un substrat en acier et (b) P3. (c) Gouttelettes d'eau sur la surface de P3 après l'essai d'égouttement d'eau froide. P3 a été préparé au PMMA: SNs: THF rapport de masse de 1: 7: 90 [55].	49
Figure 2.18 Courbes de polarisation de l'acier nu, du revêtement PMMA, du revêtement SNs et du revêtement P3 préparé au rapport massique de PMMA: SNs: THF de 1: 7: 90 [55].	50
Figure 2.19 (a) Schéma de l'expérience (b) Diagramme schématique du mécanisme de synthèse de la surface d'aluminium superhydrophobe [56].	51
Figure 2.20 Images optiques du comportement autonettoyant des surfaces en aluminium non traitées et superhydrophobes (a). Images optiques de gouttelettes condensées dues à l'évaporation et à basse température sur des surfaces d'aluminium non traitées et superhydrophobes (b) [56].	52
Figure 2.21a) Modèle de l'interface entre la surface super-hydrophobe et l'eau de mer stérile [58]. (b) Modèle d'un revêtement anticorrosion inspiré des moules à faible coût [59].	53
Figure 2.22 (a) Courbes de polarisation potentiométrique et (b) Spectres d'impédance de	

Nyquist de différents échantillons dans une solution de NaCl à 3.5% en poids [61].	55
Figure 2.23 Circuits équivalents typiques utilisés pour les surfaces superhydrophobes [62].	57
Figure 3.1 Schéma de préparation de film mince superhydrophobe par électrodéposition. ...	64
Figure 3.2 Photographie du goniomètre à angle de contact.	66
Figure 3.3 Photographie du profilomètre optique de surface 3D.	66
Figure 3.4 Photographie du microscope électronique à balayage.	67
Figure 3.5 Photo de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.	67
Figure 3.6 Photo du système de diffraction des rayons X.	68
Figure 3.7 Photographies du système de corrosion.	69
Figure 4.1 Images MEB du substrat de cuivre nettoyé (a), de l'électrode de cuivre cathodique après l'application de la tension continue dans la solution d'isopropoxyde d'aluminium (c). (b) et (d) sont les images grossies des deux points jaunes de (c). Les encarts dans (a) et (c) montrent les images d'une goutte d'eau placée sur les surfaces respectives.	72
Figure 4.2 Spectres EDS des zones sur le revêtement à base d'aluminium déposé sur le substrat de cuivre: (a) la partie prédominante, (b) la partie concave et la place après la corrosion (b). Les inserts sont les morphologies et les tables des pourcentages atomiques des surfaces respectives.	73
Figure 4.3 Images 3D du substrat de cuivre (a) et du revêtement à base d'aluminium déposé électrolytiquement (b) à partir de l'isopropoxyde d'aluminium sur le substrat de cuivre.	74
Figure 4.4 Photographies des gouttes d'eau avec l'angle de contact de l'eau (a) ainsi que l'hystérésis (b) de la surface de cuivre modifiée déposée par l'isopropoxyde d'aluminium avant le test de corrosion et l'angle de contact de l'eau après le test de corrosion (c). ...	75
Figure 4.5 Spectre FTIR de revêtement déposé à partir d'isopropoxyde d'aluminium (AlOx) sur le substrat de cuivre (1) et de la poudre d'AlOx (2).	76
Figure 4.6 Les diagrammes XRD du revêtement déposé à partir d'isopropoxyde d'aluminium	

sur le substrat de cuivre (a), la poudre d'isopropoxyde d'aluminium (b), l'oxyde d'aluminium référencé (c) et l'hydroxyde d'aluminium référencé (d).	77
Figure 4.7 Parcelles Nyquist du substrat de cuivre nettoyé et revêtement déposé à partir d'AlOx sur le substrat de cuivre.....	78
Figure 4.8 Courbes de polarisation du revêtement à base d'aluminium à partir d'isopropoxyde d'aluminium sur un substrat de cuivre (1) et de substrat de cuivre nettoyé (2).	79
Figure 5.1 Images MEB des surfaces de cuivre cathodiques modifiées superhydrophobes électrodéposées à l'électrolyte Al/SA sous la tension continue de 30 V pour différents temps d'électrodéposition (a) 2 min; (b) 5 min; (c) 10 min; (d) 20 min; (e) 40 min. Images MEB à fort grossissement (f), (g), (h), (i), (j) correspondant aux images MEB gauches. Les encarts des images d'eau tombent sur les surfaces modifiées.....	84
Figure 5.2 (a) Variation du pourcentage atomique d'atome d'Al et O avec le temps de dépôt par analyse EDS. Le spectre EDS (b) de l'échantillon superhydrophobe préparé avec le rapport molaire de la solution Al/SA est de 0.33 et la tension continue est de 30 V pendant 10 min. l'insert de (b) est le pourcentage atomique de l'atome C, O, Al et Cu. L'encart de (a) est l'image MEB de l'échantillon correspondant.....	85
Figure 5.3 Variation de la rugosité de surface (a), de l'angle de contact de l'eau (b) et de l'hystérésis de l'angle de contact (c) avec le temps de dépôt au rapport molaire de 0.33 et la tension continue de 30 V. Les images en encart de (a) montre la morphologie des surfaces. Les images encadrées de (b) et (c) montrent la forme de la goutte d'eau sur les surfaces respectives.....	86
Figure 5.4 Spectre FTIR des surfaces superhydrophobes déposées à partir d'isopropoxyde d'aluminium et d'acide stéarique avec un rapport molaire Al/SA de 0.33 sous la tension continue de 30 V avec divers temps de revêtement de 2, 5, 10, 20 et 40 min.....	87
Figure 5.5 (a) La variation de l'angle de contact, (b) l'hystérésis de l'angle de contact et (c) la variation de la rugosité de surface avec la tension de revêtement au rapport molaire Al/SA	

de 0.33 et le temps de dépôt de 10 min.	88
Figure 5.6 Images MEB de (a-b) surface de cuivre nu, surfaces de cuivre superhydrophobes modifiées électrochimiquement avec divers rapports molaires Al/SA de (c-d) 0.05, (e-f) 0.2, (g-h) 0.33, (i-j) 0.5 et les images d'angle de contact d'eau correspondantes gouttelettes (voir encarts).	91
Figure 5.7 (a) Spectres EDS des revêtements électrodéposés sur des surfaces de cuivre avec les rapports molaires Al/SA de 0.05, 0.2, 0.33 et 0.5 électrolytes (b) Évolution du pourcentage d'Al par rapport au rapport molaire Al/SA.....	92
Figure 5.8 (a) Effet de la rugosité de surface, (b) l'angle de contact avec l'eau, (c) l'hystérésis de l'angle de contact et (d) l'épaisseur par rapport à différents rapports molaires Al/SA (l'insert montre la morphologie et les gouttes d'eau sur les surfaces respectives).	94
Figure 5.9 Spectres FTIR de surfaces de cuivre électrodéposées avec différents rapports molaires Al/SA (0.05, 0.2, 0.33, 0.5), avec de l'acide stéarique (seulement SA) et sans acide stéarique (seulement AlOx).	96
Figure 5.10 (a) Courbes de polarisation potentiométrique des surfaces de cuivre électrodéposées avec divers rapports molaires Al/SA (0.05, 0.2, 0.33 et 0.5) et avec l'acide stéarique (uniquement SA) ainsi qu'avec l'acide stéarique (AlOx seulement) par rapport au cuivre nu. (b) Effet de la résistance de polarisation R_p et (c) densité de courant de corrosion I_{corr} par rapport au rapport molaire Al/SA.....	97
Figure 5.11 (a) Les courbes I-V obtenues à partir de la variation potentielle de ± 15 mV autour du potentiel de corrosion, (b) la valeur de résistance de polarisation (R_p) calculée par équation de Stern-Geary (R_{p1}) vs calculée par la loi d'Ohm (R_{p2}).	99
Figure 5.12 Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique avec les substrats de cuivre nu et rapport molaire Al/SA de 0.33 substrats revêtus (a) Diagramme du module de Bode (b) Diagramme de phase de Bode (c) Diagramme de Nyquist (encart: diagramme amplifié dans la région de fréquence plus élevée) (d) circuit équivalent de (d1) substrats	

revêtus de cuivre nu (d2).....	102
Figure 5.13 Spectres FTIR des surfaces de cuivre électrodéposées avec un rapport molaire Al/SA de 0.33 avant et après le test de corrosion.....	105
Figure 5.14 Image MEB du revêtement électrodéposé avec le rapport molaire Al/SA de 0.33 (a) avant la corrosion (b) après la corrosion (c) les spectres EDS correspondants.	106
Figure 5.15 Images MEB de la surface d'acier propre avant et après l'essai de corrosion (a) et (b) à la résolution de 200; Images MEB du revêtement de stéarate d'aluminium préparé avec le rapport molaire Al/SA de 0,33, la tension appliquée de 30 V et le temps de revêtement de 10 min sur le substrat en acier avant et après les tests de corrosion (c) et (d). Les inserts représentent les formes des gouttes d'eau.....	107
Figure 5.16 Résultats de EIS et de polarisation de l'acier nettoyé ((a) et (b)) et du revêtement de stéarate d'aluminium sur le substrat en acier ((c) et (d)).....	108
Figure 5.17 Images MEB du substrat d'alliage d'aluminium propre avant) et après (b) un test de corrosion; Images MEB du revêtement de stéarate d'aluminium préparé avec le rapport molaire Al/SA de 0.33, la tension appliquée de 30 V et le temps de revêtement de 10 min sur substrat d'aluminium avant et après les tests de corrosion (c) et (d), ainsi que images haute résolution correspondantes. Les inserts représentent les formes des gouttes d'eau.	109
Figure 5.18 Résultats de EIS et de polarisation du substrat d'aluminium nettoyé ((a) et (b)) et le revêtement de stéarate d'aluminium sur le substrat d'aluminium ((c) et (d)).	110
Figure 6.1 Images MEB des nanoparticules de ZnO modifiées couches minces superhydrophobes sur des substrats de cuivre électrodéposés sous la tension continue de 30 V pendant 10 min avec 9 ml d'isopropoxyde d'aluminium 0.02 M et 54 ml d'acide stéarique 0.01 M comme solution électrolytique, le rapport molaire Al/SA est 0.33 , et (a) 0 mg, (b) 081 mg, (c) 1.44 mg, (d) 5.4 mg, (e) 7.2 mg et (f) 8.1 mg de nanoparticules de ZnO dans l'électrolyte. Les inserts dans les images sont la goutte d'eau sur les surfaces de	

cuivre modifiées.	114
Figure 6.2 Spectres EDS des couches minces superhydrophobes modifiées par ZnO sur des substrats de cuivre, électrodéposés sous la tension continue de 30 V pendant 10 min avec 9 ml d'isopropoxyde d'aluminium 0.02 M et 54 ml d'acide stéarique 0.01 M comme solution électrolytique, le rapport molaire Al/SA est 0.33, il y a (a) 0.81 mg et (b) 8.1 mg de nanoparticules de ZnO dans l'électrolyte, en plus des spectres sont les tableaux du pourcentage atomique correspondant des atomes observés.	115
Figure 6.3 (a) Variation de l'angle de contact de l'eau des surfaces modifiées préparées à diverses additions de ZnO. Les images encadrées montrent les gouttes d'eau sur les surfaces de cuivre modifiées respectives. (b) Le graphique schématique de l'interaction entre SA et ZnO.....	117
Figure 6.4 (a) Spectre FTIR des différentes surfaces de cuivre cathodiques déposées avec AlOx et SA, avec seulement AlOx et ZnO et déposé avec AlOx, ZnO et SA, ainsi que le spectre de la surface de cuivre anodique déposé uniquement avec ZnO et SA. AlOx est de l'isopropylate d'aluminium, ZnO est des nanoparticules de ZnO et SA est de l'acide stéarique. (b) Spectre FTIR des surfaces de cuivre cathodiques et anodiques modifiées par les nanoparticules de ZnO et l'acide stéarique.	118
Figure 6.5 Schéma du processus d'électrodéposition du revêtement de stéarate d'aluminium modifié par ZnO sur des surfaces de cuivre avec augmentation du temps de dépôt.	119
Figure 6.6 (a) Les courbes de polarisation et (b) les évolutions de la résistance de polarisation et de la densité de courant de corrosion des surfaces de cuivre superhydrophobes du stéarate d'aluminium incorporées à 0 mg, 0.81 mg, 1.44 mg, 5.4 mg, 7.2 mg et 8.1 mg de nanoparticules de ZnO.	120
Figure 6.7 Images MEB des revêtements superhydrophobes modifiés par ZnO sur des substrats de cuivre électrodéposés sous la tension continue de 30 V pendant 10 min avec 9 ml d'isopropoxyde d'aluminium (0.02 M) et 54 ml d'acide stéarique (0.01 M) dans la solution	

d'électrolyte, le rapport molaire Al/SA est de 0.33 avec (a) 1.44 mg, (c) 7.2 mg de nanoparticules de ZnO dans l'électrolyte et les images MEB correspondantes (b), (d) après corrosion. Les inserts dans les images sont les gouttes d'eau sur les surfaces. 122

Figure 6.8 (a) Évolution de l'angle de contact avec l'eau et (b) Spectre FTIR des surfaces de cuivre modifiées préparées avec l'AlOx croissant dans l'électrolyte, ces revêtements ont été déposés dans le mélange de 8.1 mg ZnO et 54 ml SA avec 1 ml, 2 ml, 4 ml, 6 ml, 8 ml et 9 ml AlOx, respectivement, sous tension continue de 30 V et avec un temps de dépôt de 10 min. L'image encadrée dans (a) montre la goutte d'eau quand la quantité d'AlOx est de 8 ml. 123

Figure 6.9 Évolution de la résistance au transfert de charge et de la résistance à la polarisation des revêtements de stéarate d'aluminium superhydrophobes incorporés au Zn sur des substrats de cuivre préparés avec la teneur en Zn croissante dans l'électrolyte sous tension continue de 30 V et un temps de dépôt de 10 min. 126

Figure 6.10 Variation de l'angle de contact des revêtements de stéarate d'aluminium incorporés au Zn préparés avec la teneur en zinc de 15.7 % et sous tension continue de 30 V sur des substrats de cuivre varie avec divers temps de dépôt, les inserts représentent les gouttes d'eau sur les surfaces. 127

Figure 6.11 Images MEB des revêtements de stéarate d'aluminium incorporés au Zn préparés avec une teneur en zinc de 15.7 % et sous tension continue de 30 V sur des substrats de cuivre changent avec le temps de dépôt de 5 min (a) et 10 min (b), les inserts dépeignent la rugosité de surface morphologie. EDS spectre (c) de la surface avec le temps de dépôt de 10 min, l'insert montre les pourcentages atomiques. 128

Figure 6.12 Spectres XRD des revêtements de stéarate d'aluminium incorporés au Zn préparés avec une teneur en zinc de 15.7 % et sous tension continue de 30 V sur des substrats de cuivre avec un temps de dépôt de 10 min et le spectre XRD du revêtement de stéarate d'aluminium uniquement sur des substrats de cuivre. Le graphique d'insectes est le spectre

XRD du stéarate de zinc de la littérature.....	129
Figure 6.13 Courbes de polarisation (a) et courbes de Nyquist (b) des revêtements de stéarate d'aluminium incorporé au Zn préparés avec une teneur en zinc de 15.7 % et sous tension continue de 30 V sur des substrats de cuivre avec différents temps de dépôt. Les tableaux d'insertion représentent les valeurs de résistance correspondantes.	130
Figure 6.14 Images MEB du revêtement Zn-AlSA préparé à la teneur en Zn de 15.7 % dans l'électrolyte et tension appliquée de 30 V avec le temps de dépôt de 10 min sur substrat d'acier avant (a) et après (b) le test de corrosion.	132
Figure 6.15 (a) Diagramme de Nyquist et (b) courbe de polarisation du revêtement Zn-AlSA optimal sur substrat en acier.	133
Figure 6.16 Images MEB du revêtement Zn-AlSA superhydrophobe optimal sur le substrat Al avec la résolution de (a) 200 et (b) 1000. L'insert représente la goutte d'eau sur le substrat.	134
Figure 6.17 Spectres FTIR des revêtements Zn-AlSA sur les substrats Cu et Al avant et après le test de corrosion.	135
Figure 6.18 (a) Spectres FTIR des surfaces de cuivre cathodiques déposées avec AlOx et SA, avec seulement AlOx, SA et ZnO et déposées avec AlOx, SA et Zn (NO ₃) ₂ . (b) Schéma de formation d'un revêtement de stéarate d'aluminium incorporé au Zn.	136
Figure 6.19 Bode parcelles (a) de revêtement Zn-AlSA préparé sur substrat Al avec la teneur en zinc de 15.7%, tension continue de 30 V et le temps de dépôt de 10 min immergé dans l'eau salée pendant 5, 5h, 25h, 50h et 72h. courbe ajustée (B) de la résistance de transfert de charge avec le temps d'immersion.	137
Figure 6.20 Courbe de polarisation de Tafel du revêtement Zn-AlSA préparé avec la teneur en zinc de 15.7 % et sous la tension continue de 30 V sur le substrat en aluminium lorsqu'il est immergé dans la solution de NaCl pendant 96 h.	138

Liste des tableaux

Tableau 5.1 Composition élémentaire de revêtements superhydrophobes à base d'aluminium sur cuivre par rapport à différents rapports molaires de Al/SA d'électrolytes.....	93
Tableau 5.2 Le potentiel de corrosion, la densité de courant de corrosion, la résistance de polarisation, l'angle de contact et la résistance de transfert de charge de la surface de cuivre nu par rapport à divers rapports molaires Al/SA	98
Tableau 5.3 Paramètres électrochimiques obtenus à partir de circuits électriques équivalents (EEC), données EIS ajustées	104
Tableau 6.1 Les valeurs de la résistance de polarisation (R_p), du potentiel de corrosion (E_{corr}), de la densité de courant de corrosion (I_{corr}) des surfaces de cuivre superhydrophobes déposées dans la solution d'isopropoxyde d'aluminium et d'acide stéarique avec diverses quantités de ZnO.	120

Chapitre 1: Introduction

Cette partie du rapport représente une introduction à la superhydrophobicité sur les surfaces métalliques. L'hypothèse et les objectifs du projet de recherche ainsi que les méthodologies utilisées pour atteindre les objectifs seront décrits dans les sections suivantes.

1.1 La superhydrophobicité

Une surface est considérée comme superhydrophobe quand elle possède la capacité à repousser l'eau, scientifiquement, avec un angle de contact d'eau (CA) supérieure à 150° et un angle de glissement inférieure à 5° [1]. Il existe deux théories principales qui décrivent le mouillage des surfaces rugueuses, à savoir le modèle de Wenzel [2] et le modèle de Cassie-Baxter [3]. Le principe des deux modèles est représenté dans la figure 1.1 (a) et la figure 1.1 (b), avec θ_W et θ_{CB} sont les angles de contact de l'eau de ces deux modèles, respectivement. Les phénomènes superhydrophobes ont d'abord été observés sur les plantes, avec la feuille de lotus un exemple bien connu dans la nature [4]. Inspirés par la nature, de nombreux chercheurs commencent à donner plus d'importance à préparer des matériaux superhydrophobes pour modifier d'autres types de surfaces. Vue leurs propriétés d'élimination de l'eau, les surfaces superhydrophobes sont idéales pour les applications anti-corrosion et anti-buée pour les structures et les bâtiments en métal [5]. Pendant ce temps, les applications des surfaces superhydrophobes peuvent varier des produits de consommation aux composants d'ingénierie en raison de leurs excellentes propriétés d'auto-nettoyage. Comme publié dans la littérature, la surface de cuivre peut être protégée contre la corrosion de l'eau salée bénéficiant d'une couche mince superhydrophobe déposée sur la surface de cuivre nue [6].

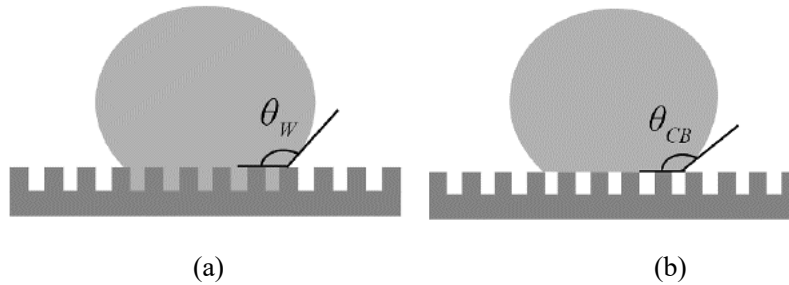


Figure 1.1 (a) Wenzel et (b) Cassie-Baxter modèles d'état illustrant l'angle de contact de l'eau [2-3].

Plusieurs méthodes ont été employées pour fabriquer des surfaces superhydrophobes, tel que le procédé physique, le dépôt de bain de produit chimique, le procédé in situ, le procédé sol-gel, la gravure chimique, le dépôt électrochimique et le dépôt électrophorétique. Les approches utilisées dans la fabrication des surfaces superhydrophobes adoptent une combinaison de rugosité de surface appropriée et de matériaux à faible énergie de surface [4]. Lei et al. ont rapporté une préparation facile de matériaux superhydrophobes super durables par immersion d'un morceau de tissu ou d'une éponge de polyuréthane dans les fluoropolymères avec une concentration bien déterminée et puis recuit dans le four [7]. Cette approche simple pourrait être utilisée pour préparer des revêtements superhydrophobes durables sur une variété de substrats. Meng et al. ont étudié les films d'hydroxydes doubles couches Zn-Al superhydrophobes sur une substrat de magnésium pour améliorer les propriétés de corrosion [8]. Jean-Denis et al. ont synthétisé des films minces superhydrophobes avec des nanoparticules de silice fluorées monodispersées sur des substrats plats en aluminium et en silicium en utilisant le processus sol-gel. Ils ont observé que l'angle de contact de l'eau des films minces augmente avec l'augmentation de la taille des nanoparticules de silice fluorée [9]. Pihui et al. ont créé avec succès une couche mince composite de Cu_2S et Cu_2O superhydrophobe avec une structure micro/nano binaire sur la surface de cuivre en utilisant la solution mixte de thiosulfate de sodium et du sulfate

de cuivre par un procédé de dépôt chimique facile [10].

De plus, le dépôt électrochimique simple est une approche prometteuse pour fabriquer des surfaces superhydrophobes pour l'amélioration de l'apparence, de la résistance à l'usure et de la résistance à la corrosion grâce à sa simplicité, son faible coût et sa facilité d'évolutivité [11]. La fabrication de surfaces de cuivre superhydrophobes a été réalisée en immergeant l'électrode de cuivre dans la solution d'acide stéarique avec l'application d'une tension continue [6]. La méthode électrochimique a été encore modifiée par d'autres chercheurs incorporant un sel inorganique contenant des ions métalliques tels que Ce^{3+} , Mn^{2+} etc. dans le bain d'acide organique pour fabriquer des surfaces de métal et d'alliage superhydrophobes [12]. Dans l'étude de Zhi et al. le chlorure de lanthane éthanolique (ou chlorure de cérium) et l'acide myristique ont été utilisés pour faire la solution d'électrolyte uniforme, ensuite ils ont synthétisé des échantillons avec différents temps de dépôt, tensions et concentrations de chlorure de lanthane et d'acide myristique [13]. Auparavant, le film superhydrophobe a été assemblé avec succès sur des surfaces en aluminium pour empêcher les réactions de corrosion, le procédé de synthèse est entamé en immergeant des substrats en alliage d'aluminium nettoyés chimiquement dans des solutions électrolytiques contenant du nitrate de nickel, de l'acide stéarique et de l'éthanol sous une tension continue [14]. Dans cette étude, la structure de la morphologie, la composition des éléments, la composition chimique, la densité de courant de corrosion ainsi que la résistance à la corrosion sur ces surfaces superhydrophobes modifiées ont été étudiées.

Dans l'art antérieur, des dépôts électrolytiques superhydrophobes à base de nickel, de cuivre, de zinc, de cobalt et de lanthane et de cérium ont été préparés avec une rugosité de surface et des particules de deuxième phase. [11]. Le nickel est un matériau approprié pour

synthétiser des surfaces superhydrophobes car il a de bonnes propriétés mécaniques et des propriétés anti-corrosion [15]. Des tests de corrosion ont confirmé que les films à base de Ni ont un potentiel de corrosion inférieur à celui des substrats bruts, ce qui permet de protéger les substrats contre la corrosion de l'environnement. Le revêtement de zinc est également permet d'attention des surfaces superhydrophobes avec une angle de contact de l'eau de 170° lorsqu'il est déposé sur le substrat de cuivre après recuit [16].

L'électrodéposition de l'aluminium a été largement étudiée dans des liquides ioniques composés d'halogénures organiques et d'halogénures d'aluminium. Giridhar et al. ont choisi un ligand neutre de 1-butylpyrrolidine et AlCl_3 dans le but de fabriquer un électrolyte qui convient à l'électrodéposition d'Al à partir d'espèces cationiques [17]. Parmi les divers revêtements d'alliage, les revêtements à base d'Al offrent d'excellentes performances anticorrosion. Un procédé de hot-dip a été utilisé pour former les revêtements galvanisés en alliage à base d'aluminium sur les aciers. Outre l'aluminisation de hot-dip, deux procédés d'électrodéposition, à savoir l'aluminisation électrochimique (ECA) et l'électrodéposition de liquides ioniques (ECX) [18] ont été développés pour déposer un revêtement sur l'acier avec des couches à base d'aluminium. Cependant, les méthodes d'électrodéposition pourraient être des méthodes alternatives pour le revêtement à base d'Al à basse température. La composition et les micro-structures des revêtements d'alliage ou de co-dépôt peuvent être modifiées en fonction de l'utilisation prévue en changeant le potentiel d'électrodéposition, la densité de courant, la composition du bain et la vitesse d'alimentation en ions du bain d'électrodéposition. Yusuke et Kazuhisa ont développé un système d'électrodéposition à double contre-électrode pour co-déposer les revêtements à base d'aluminium [19]. L'attention croissante des chercheurs révèle l'importance des

propriétés et de la préparation des revêtements composites à base de l'aluminium. Dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion des revêtements composites à base de l'aluminium, des méthodes plus extensibles et simplifiées sont en cours de développement dans le futur. Par conséquent, la synthèse et la caractérisation de revêtements superhydrophobes à base de l'aluminium dans ce projet utilisant l'électrolyte contenant de l'isopropoxyde d'aluminium et de l'acide stéarique éthanolique se sont avérées valides et pratiques.

1.2 Problématique

De plus en plus des intérêts de la mouillabilité d'une surface solide présente un large éventail d'implications dans le domaine de la science et de l'ingénierie. Les surfaces superhydrophobes sont considérées comme un paramètre important pour la mouillabilité d'une surface. Ces surfaces présentent une hydrophobicité élevée, où les gouttes d'eau perler sur la surface (angle de contact plus de 150°), et la gouttelette peut glisser facilement de la surface (petite hystérésis d'angle de contact) [20]. Une texture de surface rugueuse micro ou nanostructurée et une chimie de surface non polaire sont les deux propriétés essentielles, qui aident à piéger une fine couche d'air qui réduit les interactions attractives entre la surface solide et liquide [21]. Les surfaces superhydrophobes ont attiré beaucoup d'attention dans de nombreuses applications industrielles, comme l'anti-buée [22], l'anti-frosting [23], l'anti-givrage [24], l'auto-nettoyage [25], l'omniphobie superamphiphobe [26], la réduction de traînée [27], le biomédical [28] ainsi que des applications anticorrosion [1]. La corrosion est l'interaction physico-chimique entre un métal et son environnement, qui entraîne des changements de ses propriétés de surface [29]. Le concept de préparation de surfaces superhydrophobes crée d'énormes opportunités dans le domaine

de l'inhibition de la corrosion pour les métaux et les alliages. En raison de leur propriété autonettoyante et de leur performance de roll-off de l'eau, les revêtements superhydrophobes offrent une approche pour ralentir la rupture de la couche d'oxyde des métaux et ainsi empêcher les surfaces métalliques en dessous de la corrosion. [30].

Les métaux comme le cuivre, l'aluminium et l'acier ont de nombreuses applications dans les industries, cependant, aucun métal n'est à l'abri de la corrosion dans les différents environnements. Il est extrêmement important d'étudier les méthodes de protection contre la corrosion. De nos jours, la fabrication de revêtements superhydrophobes sur métal par électrodéposition est devenue une technique de prévention de la corrosion simple mais efficace. Les métaux comme le zinc, l'aluminium ou le magnésium ont les potentiels électrochimiques les plus négatifs et peuvent généralement être utilisés comme anodes sacrificielles pour protéger les métaux cathodiques contre la corrosion. Les revêtements organiques peuvent également être utilisés pour protéger les métaux de l'effet de dégradation des gaz présents dans l'environnement. Au cours des dernières années, un procédé d'électrodéposition utilisant des ions métalliques tels que Mn^{2+} [12], Ni^{2+} [14, 31], Co^{2+} [32] a été rapporté pour fabriquer des surfaces superhydrophobes à partir de matériaux organiques et inorganiques. Ces combinaisons de revêtements organiques-inorganiques peuvent atteindre des propriétés améliorées par rapport aux revêtements organiques traditionnels [33]. L'angle de contact maximum de la surface de cuivre superhydrophobe cathodique déposée par le chlorure de manganèse et l'acide myristique par Zhi et al. [12] a été rapporté avoir 163° avec l'angle de roulement de moins de 3° . De même, les revêtements au stéarate de nickel/hydroxyde de nickel [14] et des revêtements de stéarate de cobalt [32] ont été rapportés avoir une protection active contre la corrosion pour les

substrats en alliage d'aluminium. L'aluminium (Al) a été utilisé non seulement comme matériau de base, mais également comme couche de protection en raison de sa faible densité, de son potentiel électrochimique négatif, de sa grande résistance à la corrosion, de sa bonne aptitude au formage et de son respect de l'environnement [34]. Des couches de revêtement barrière à base d'aluminium ont été préparés sur des aciers par procédé électrochimique [35], mais les propriétés de protection contre la corrosion et de T-perméation n'ont pas encore été intensifiées. Plusieurs méthodes ont été utilisées pour préparer les revêtements à base d'Al [36-38]. Par rapport à ces techniques, l'approche par électrodéposition est devenue de plus en plus populaire, en raison de son fonctionnement simple et contrôlable, qui permet aux chercheurs de contrôler l'épaisseur du revêtement en optimisant les conditions de dépôt telles que la densité de courant et le temps de revêtement pendant le processus [39]. L'électrodéposition et le polissage électrolytique de l'aluminium sont réalisés simultanément dans le liquide ionique composé de chlorure d'aluminium anhydre et de chlorhydrate de triméthylamine par Yuan et al. dans des conditions ambiantes [40]. Cependant, il est difficile de déposer Al directement à partir d'une solution aqueuse, ainsi de nombreux efforts ont donc été réalisés dans l'électrodéposition du composé d'Al dans un liquide ionique [41]. Ainsi, dans ce projet, on a tenté de combiner les ions aluminium et les acides gras saturés à longue chaîne pour fabriquer les couches minces superhydrophobes sur les substrats de cuivre, d'aluminium et d'acier pour la première fois, puis de confirmer la composition de surface et d'étudier la corrosion.

1.3 Objectifs

Dans ce travail, la méthode de préparation des revêtements superhydrophobes que nous avons choisi est l'électrodéposition en une étape comme décrit dans l'introduction. Le

premier objectif de la présente recherche est de fabriquer des revêtements superhydrophobes sur les substrats métalliques cathodiques (cuivre, acier et aluminium) et d'optimiser les conditions de préparation (temps de revêtement, tension appliquée et rapport molaire de l'électrolyte) en observant la morphologie, la mouillabilité, la rugosité, la composition chimique ainsi que la propriété anticorrosion des surfaces modifiées. La fabrication d'un revêtement à base d'Al sur un substrat de cuivre avec seulement de l'isopropoxyde d'aluminium a été effectuée avant l'optimisation des conditions de préparation des revêtements de stéarate d'aluminium superhydrophobe.

Le deuxième objectif de ce travail est de modifier le revêtement de stéarate d'aluminium en ajoutant des nanoparticules d'oxyde de zinc dans le bain électrolytique, des revêtements de ZnO modifiés au stéarate d'aluminium (ZnO_AISA) seront préparés sur substrat de cuivre et la condition de préparation de ZnO sera optimisée en observant la mouillabilité et la composition chimique des surfaces modifiées.

Le troisième objectif est d'ajouter des ions Zn^{2+} à l'électrolyte en interférant le nitrate de zinc dilué pour déposer des revêtements superhydrophobes de zinc stéarate de zinc incorporé (Zn-AISA) sur les substrats de cuivre cathodique, le suivi de l'optimisation du temps de revêtement en observant la mouillabilité et la morphologie ainsi que la performance de corrosion des revêtements. L'état optimal sera utilisé pour préparer les revêtements Zn-AISA sur des substrats en acier et en alliage d'aluminium, et un test de corrosion sera également effectué pour évaluer la protection contre la corrosion de tels substrats.

1.4 Méthodologie

Préparation de revêtement à base d'aluminium sur cuivre avec uniquement de

l'isopropylate d'aluminium et de l'éthanol dans l'électrolyte (Chapitre 4): Une paire de plaques de cuivre nettoyées (comme la cathode et l'anode) sera immergée dans une solution d'isopropoxyde d'aluminium ($[(CH_3)_2CHO]_3Al$) éthanolique avec une tension continue appliquée pendant quelques minutes. La caractérisation de base de la morphologie, la rugosité, la mouillabilité, la composition chimique et la capacité de prévention de la corrosion d'un tel revêtement sera analysée pour comprendre les informations de base du revêtement à base d'aluminium.

Optimisation de la préparation de couches minces superhydrophobes sur des substrats de cuivre (Chapitre 5): Un procédé de dépôt électrochimique de one-step sera réalisé pour optimiser les conditions de dépôt. Une paire de plaques de cuivre nettoyées (comme cathode et anode) sera immergée dans une solution d'acide stéarique ($CH_3(CH_2)_{16}COOH$) éthanolique contenant de l'isopropoxyde d'aluminium ($[(CH_3)_2CHO]_3Al$) utilisant une source de courant continu avec les électrodes séparées d'une distance de 1.5 cm. Trois séries d'échantillons seront préparées à différents temps de dépôt, tensions et rapports molaires d'isopropoxyde d'aluminium et d'acide stéarique (Al/SA) pour optimiser les conditions de préparation des revêtements superhydrophobes sur les substrats de cuivre.

Préparation des films superhydrophobes sur d'autres substrats métalliques (Chapitre 5): Après optimisation des conditions de préparation, les films minces superhydrophobes seront déposés sur les substrats métalliques d'aluminium et d'acier de l'électrolyte contenant de l'isopropoxyde d'aluminium et de l'acide stéarique en utilisant la condition de préparation électrochimique optimale.

Modification de l'électrolyte en ajoutant ZnO ou $ZnNO_3$ (Chapitre 6): De même, un procédé de dépôt électrochimique sera effectué pour fabriquer les revêtements

superhydrophobes de zinc à base de Al sur des substrats métalliques (cuivre, aluminium et acier), des conditions de préparation telles que le temps de revêtement et la concentration de ZnO ou Zn^{2+} en électrolyte sera optimisé.

Caractérisation des couches minces superhydrophobes préparées: Les angles de contact statiques et dynamiques seront mesurés à l'aide d'un goniomètre à angle de contact (First Ten Angstrom) et d'une goutte d'eau désionisée ayant un volume de 10 μL . La rugosité de la surface sera examinée à l'aide d'un profilomètre de surface 3D MicroXAM-100 HR. Les caractéristiques morphologiques des surfaces métalliques cathodiques modifiées seront caractérisées à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB, JEOL JSM-6480LV) et de l'analyse élémentaire via la fonction de spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX). La diffraction des rayons X (XRD) des surfaces modifiées sera réalisée à l'aide d'un système Bruker D8 Discover. Les composants chimiques des surfaces modifiées seront analysés en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR, Perkin Elmer Spectrum One).

Analyse de corrosion: Les propriétés anti-corrosion des couches minces superhydrophobes préparées sur des surfaces métalliques (cuivre, aluminium et acier) seront évaluées par une série d'expériences de polarisation potentiodynamique et de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) qui seront réalisées à l'aide d'un PGZ100 potentiostat et une cellule plane EG & G PAR de 300 cm^2 (London Scientific, Londres, ON, Canada) dans la gamme de fréquences comprise entre 0.01 Hz et 100 kHz avec une amplitude d'onde sinusoïdale de 10 mV. Un système à trois électrodes avec un kit de cellule de corrosion composé d'une électrode de référence Ag/AgCl, d'une contre-électrode en platine et de la surface d'échantillon modifiée qui joue le rôle d'une électrode de travail

sera utilisé. Les tests de polarisation potentiométrique seront réalisés dans une solution de NaCl avec une concentration en masse de 3.5 wt. % à la température ambiante.

Chapitre 2: Revue de littérature

2.1 Préparation et caractérisation de l'oxyde d'aluminium

Depuis de nombreuses années, en raison de leur haute résistance à l'abrasion et à la corrosion, les films minces d'oxyde d'aluminium ont attirés l'intérêt des chercheurs envers la technologie des couches minces [42], qui peut être utilisé pour fabriquer des couches protectrices isolantes, diélectriques et dures. Au fil des ans, divers procédés pour synthétiser des films minces d'oxyde d'aluminium, tels que le procédé sol-gel, le procédé de dépôt de couche atomique (ALD), le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD), le dépôt physique en phase vapeur (PVD) et le procédé de projection plasma (PS) ont été développés pour préparer revêtement d'oxyde d'aluminium comme couche protectrice anticorrosion et couche anti-usure. Généralement, les alcoxydes d'aluminium, tels que le sec-butoxyde d'aluminium et l'isopropoxyde d'aluminium, sont choisis pour préparer des films d'alumine par la méthode sol-gel.

Qiang a choisi la β -dicétone comme réactif stabilisant en mélangeant l' $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et l'acétylacétone (AcAc) dans un solvant approprié avec le rapport molaire du solvant et de l'AcAc à l' $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ était 20 et 2, respectivement. [43]. Le procédé de dip-coating a été utilisé pour la préparation des films après l'obtention d'une solution colloïdale (sol) limpide jaune pâle. Tels que représenté sur la figure 2.1, la spectroscopie infrarouge transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée pour analyser la solution. Il n'y a presque pas de différence entre les deux spectres de la figure 2.1 (a), ce qui suggère que la solution est très stable à toute réaction chimique. Il est bien connu que Al^{3+} est facilement hydrolysé ou alcoolisé. Lorsque l' $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est dissous dans les solutions d'éthanol, l'hydrolysat ou l'alcoolate

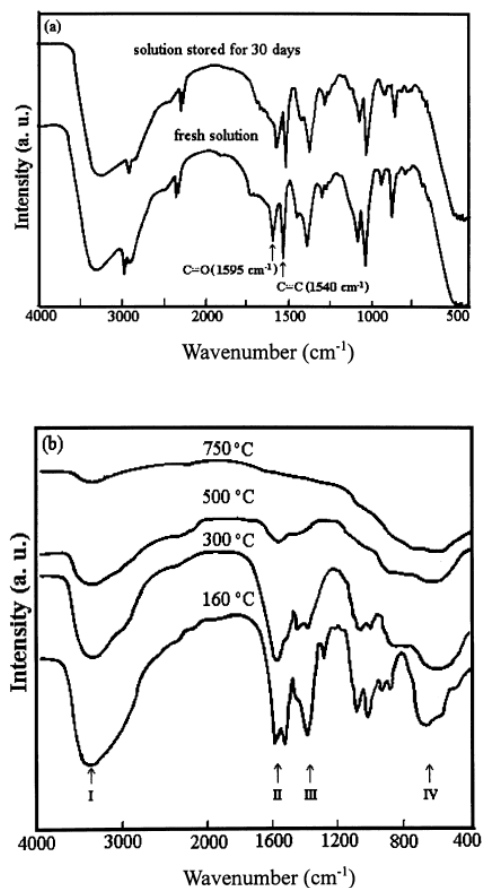
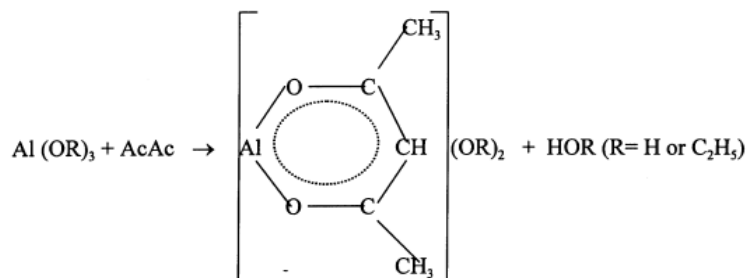


Figure 2.1 Spectres infrarouges de la solution (a) et le gel traité à différentes températures (b) [43].

d'aluminium peut se former. Comme AcAc est ajouté à la solution, le complexe de chélate entre Al et AcAc sera formé en raison de la forte capacité de chélation de AcAc avec l'aluminium. En conséquence, la réaction suivante peut être déduite comme suit:



La grande stabilité du sol mentionnée ci-dessus peut être attribuée à l'effet chélateur AcAc, qui empêche l'hydrolyse et la condensation de l'aluminium de se former rapidement le réseau de gel. L'analyse de phase des films minces a également été réalisée à l'aide d'un diffractomètre à rayons X (XRD). Ces motifs montrent que les films sont amorphes jusqu'à

ce que la température de frittage atteint 600 °C. γ - Al_2O_3 est formé à 600 °C et il est transformé en α - Al_2O_3 au-dessus de 1200 °C comme le montre la figure 2.2. Le procédé sol-gel est simple, rentable et facile à contrôler. Cependant, cette technique présente un

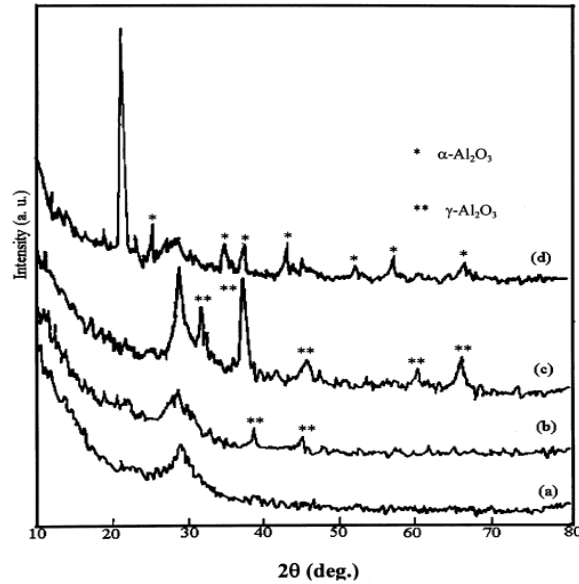


Figure 2.2 Spectre XRD de films d'alumine frittés à différentes températures: (a) 400 °C; (b) 600 °C; (c) 800 °C; (d) 1200 °C [43].

problème, car fissures et porosités sont faciles à former dans les revêtements dérivés de sol-gel à cause des contraintes internes développées pendant la teinture et le traitement thermique [44]. Une autre méthode pour préparer le revêtement d'oxyde d'aluminium, la technologie de pulvérisation de plasma a attiré beaucoup d'attention ces dernières années. Yali a tenté d'améliorer les propriétés mécaniques d'un alliage de Mg en pulvérisant au plasma un revêtement d'oxyde d'aluminium et une série d'analyses détaillées du revêtement de sa microstructure, de sa dureté et de sa résistance à l'usure [45]. Figure 2.3 montre la morphologie de surface du revêtement d'oxyde d'aluminium pulvérisé par plasma. On peut voir que la surface du revêtement est inégale, et de nombreux pores de taille 1-50 μm sont présents. Ces pores sont formés principalement en raison du chevauchement des particules pulvérisées, du rétrécissement volumique des particules fondues et du dépôt de gaz dans

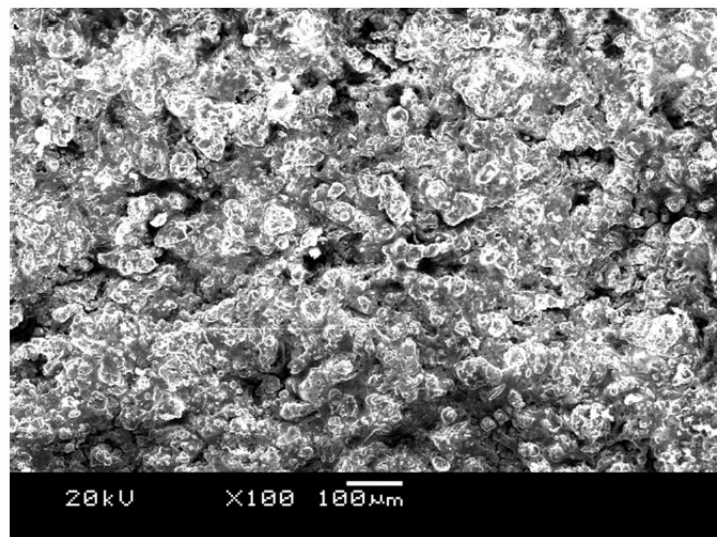


Figure 2.3 Morphologie de surface du revêtement de Al_2O_3 pulvérisé par plasma [45].

les particules fondues. Le revêtement qu'ils ont préparé a une proportion plus élevée de la phase métastable $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Figure 2.4 représente la microstructure des échantillons anodisés réalisée par des techniques d'anodisation DC et AC. On peut voir sur la figure 2.4 (a) et (b) que la nature de la morphologie de surface semble plus ou moins similaire à 100 V. Les diamètres mesurés des nanopores pour l'anodisation AC et DC se situent entre 90 et 100 nm à partir des micrographies MEB [46].

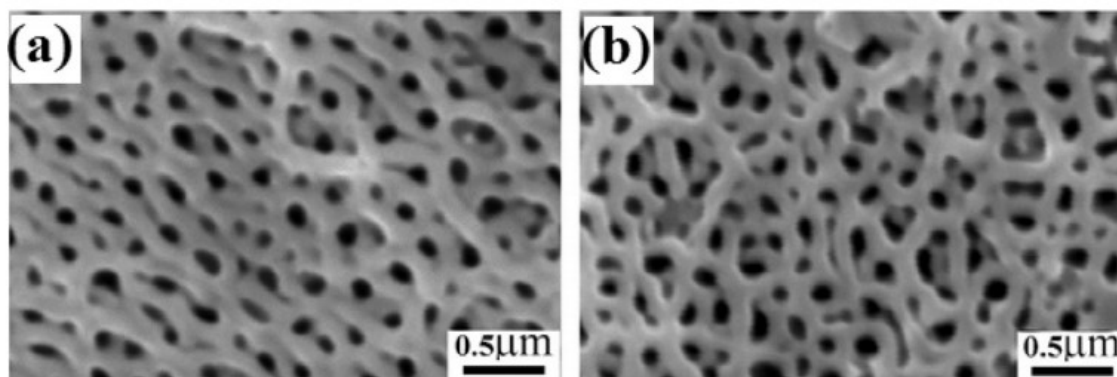


Figure 2.4 Morphologies de surface des échantillons d'aluminium anodisé, l'anodisation DC (a) et AC (b) effectuée à 100 V [46].

Les spectre XRD ont également été observés tels que représenté sur la figure 2.5, il est évident que la poudre d' Al_2O_3 nue est composée de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (hex), mais le revêtement

Al_2O_3 pulvérisé par plasma forme une phase métastable $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (fcc) en plus de la phase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ stable. Par rapport à $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a une énergie libre de nucléation critique inférieure, et ainsi est plus facilement nucléée dans le processus de pulvérisation de plasma.

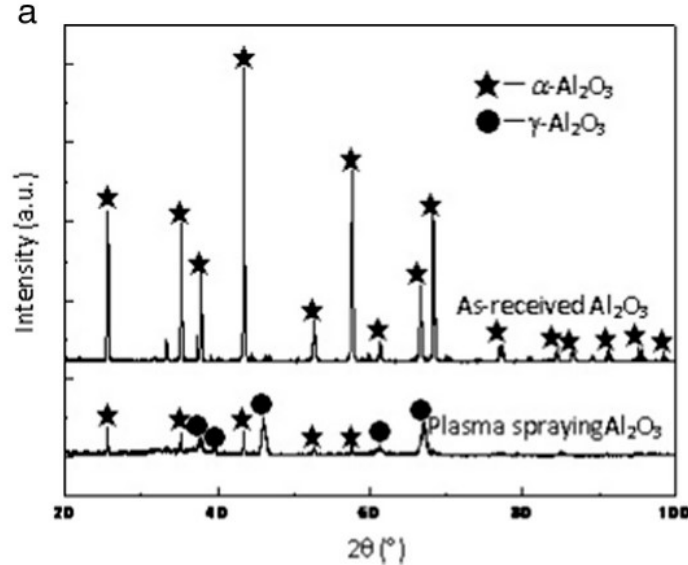


Figure 2.5 Spectre XRD de la poudre d' Al_2O_3 et du revêtement Al_2O_3 pulvérisé par plasma [46].

Plus récemment, une technique sol-gel améliorée a été étudiée par Wang, la décomposition métal-organique (MOD) pour préparer des revêtements de barrière de perméation au tritium (TPB) d'oxyde d'aluminium sur acier [47]. Le procédé de préparation MOD des revêtements Al_2O_3 TPB a été schématiquement illustré sur la figure 2.6. Les compositions du précurseur MOD étaient l'acétate d'isoamyle, l'alcool isopropylique et certains stabilisants. La teneur équivalente en oxyde d'aluminium dans le solvant était d'environ 3 wt. %. L'analyse de rugosité a été effectuée comme indiqué à la figure 2.7. Tous les revêtements présentant une surface dense sans fissures ont été formés, ce qui implique une qualité élevée du revêtement. Ceci peut être lié au processus de multi-trempage, de

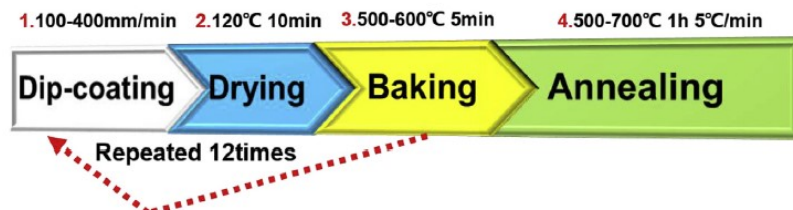


Figure 2.6 Schéma du processus de préparation du revêtement de Al_2O_3 TPB par la méthode MOD.

séchage et de cuisson adopté dans cette étude, qui peut doter le revêtement d'une meilleure adhérence et peut également ralentir la propagation de la fissure.

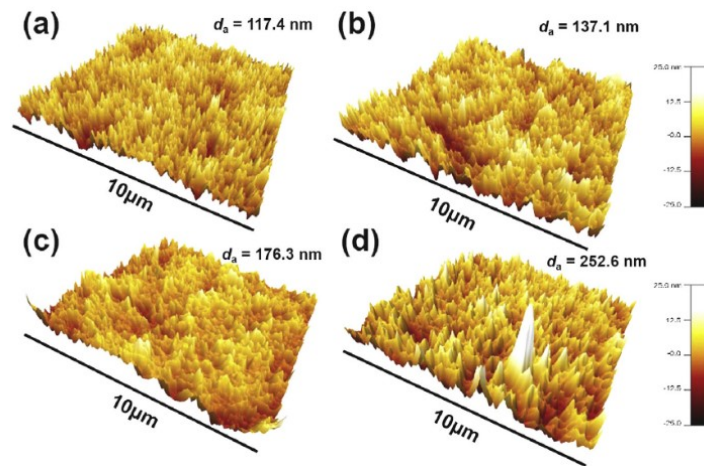


Figure 2.7 Images de topographie de revêtement préparées avec différentes vitesses de retrait. (a) $V_w = 100$ mm/min; (b) $V_w = 200$ mm/min; (c) $V_w = 300$ mm/min; (d) $V_w = 400$ mm/min [46].

Une étude de corrosion de l'effet de la vitesse de retrait et du temps d'immersion a également été réalisée, les courbes de polarisation sont montrées dans la figure 2.8 et la figure 2.9. On peut voir que la nature de toutes les courbes de polarisation est pratiquement la même et qu'aucune région de passivation ou de barrière ne peuvent être observées et que la densité de courant de corrosion est significativement réduite avec les revêtements d'oxyde d'aluminium par rapport au substrat en acier nu. Figure 2.8 montre que la résistance

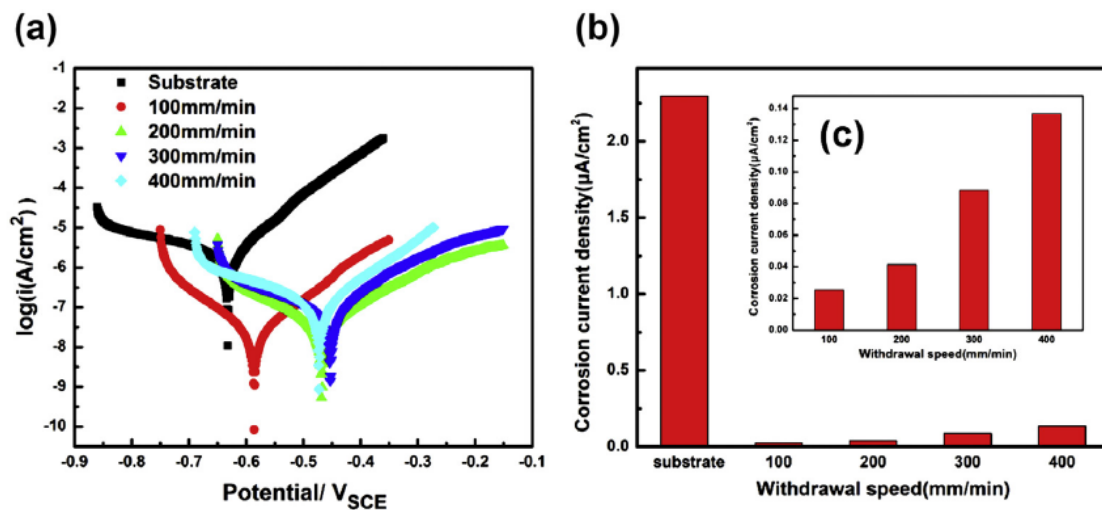


Figure 2.8 Effet de la vitesse de retrait sur la résistance à la corrosion dans une solution de NaCl à 3.5 wt. %. (a) courbe de polarisation; et (b) la densité de courant de corrosion [46].

à la corrosion du substrat en acier a été améliorée avec un potentiel de corrosion plus élevé et une densité de courant de corrosion plus faible grâce au revêtement Al_2O_3 . Cependant, le revêtement avec le temps d'immersion $t_i=300\text{s}$ présente un potentiel de corrosion beaucoup plus élevé et une densité de courant de corrosion beaucoup plus faible en comparaison à celui avec $t_i=0\text{s}$.

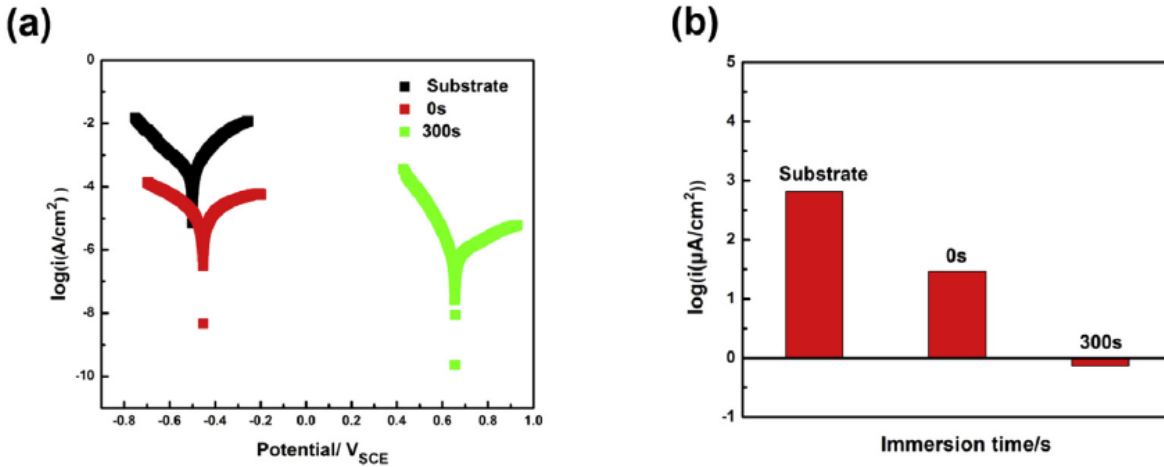


Figure 2.9 Effet du temps d'immersion sur la résistance à la corrosion du revêtement MOD Al_2O_3 . (a) courbe de polarisation; (b) densité de courant de corrosion. [46]

2.2 Préparation et caractérisation du stéarate d'aluminium

Avec l'investigation croissante dans le domaine de la préparation de surfaces métalliques superhydrophobes dans le but d'augmenter la résistance à la corrosion des substrats, Ying a rapporté que les substrats en alliage d'aluminium superhydrophobe ont été préparés avec succès par gravure chimique en utilisant une solution de NaOH alcaline suivie d'une passivation avec une solution d'acide stéarique éthanolique (SA) [48]. La gravure chimique en tant que préparation technologique a l'avantage d'être rentable. Figure 2.10 montre les images MEB de la feuille d'aluminium nu, qui a l'angle de contact de l'eau d'environ 87° . Le substrat en alliage d'aluminium gravé par NaOH a été trouvé plus rugueux par rapport au substrat en alliage d'aluminium nu. Figure 2.10 montre les morphologies de la surface gravée au NaOH après la passivation de l'acide stéarique (SA)

pendant 5 s, 1 min et 24 min. Les caractéristiques de micro-nanostructures semblables à des flocons sont apparues sur la surface gravée après la passivation SA pendant 5s comme indiqué dans figure 2.10 (c) avec l'angle de contact de 145°. L'amélioration de l'angle de contact était due à la formation du stéarate d'aluminium à basse énergie (AlSA). La surface du substrat gravé est presque recouverte de cette structure en forme de flocons après 1 min de passivation SA avec l'angle de contact de cette surface augmentée à 154°. La compacité

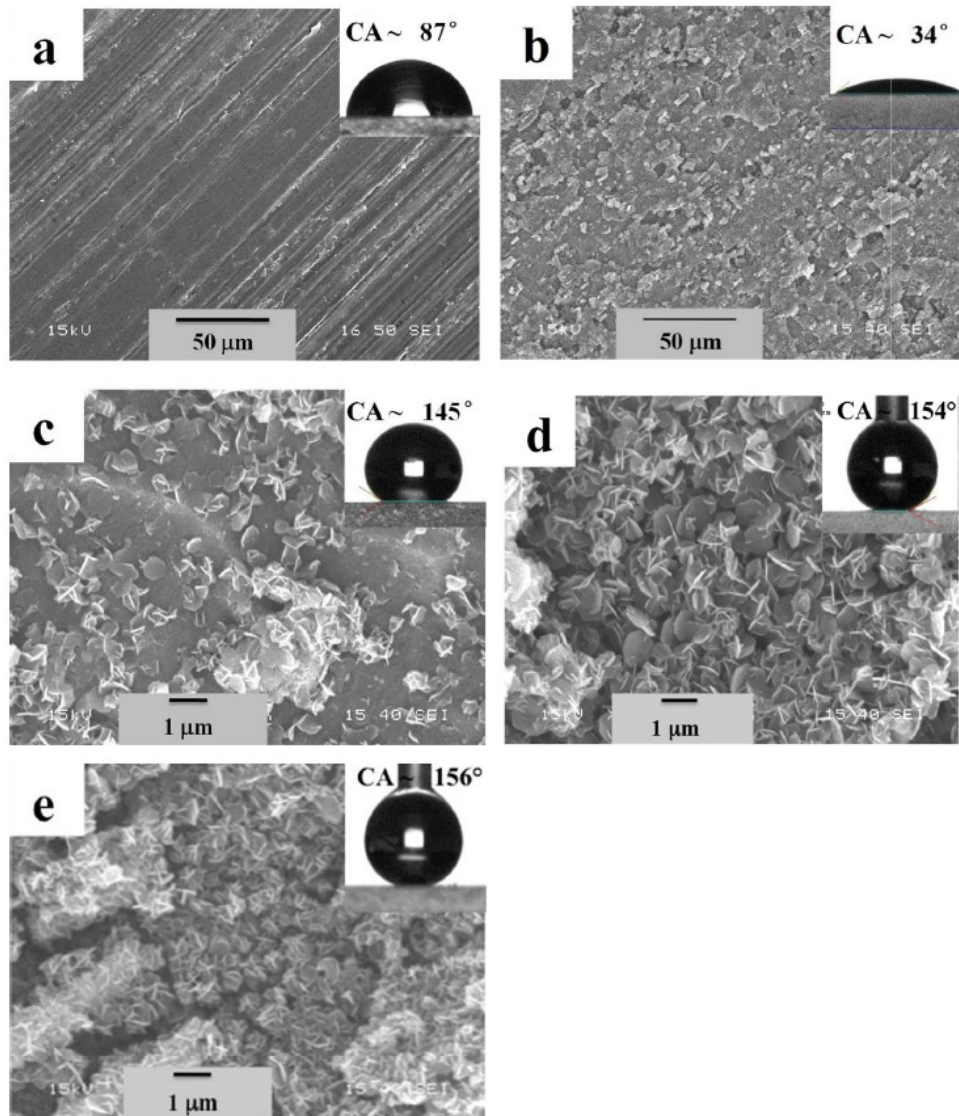


Figure 2.10 Images MEB de la surface de (a) substrat d'alliage d'aluminium nu; (b) substrat d'alliage d'aluminium gravé au NaOH; (c-e) des surfaces d'aluminium gravé au NaOH SA-passivées à 5 s, 1 min et 24 min. Les encarts montrent les gouttes d'eau et les angles de contact sur les surfaces respectives [48].

de ces structures a été augmentée en surface en augmentant le temps de passivation SA à 24 min avec un angle de contact optimal de 156°.

Le mécanisme du processus de passivation SA est montré dans figure 2.11, il illustre la formation d'aluminium stearate (AISA) ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOAl}(\text{OH})_2$) sur des substrats en alliage d'aluminium gravé au NaOH. La formation d'AISA en tant que produit de réaction entre $\text{Al}(\text{OH})_3$ et SA, se produit après le processus de gravure sur des substrats en alliage d'aluminium. Il convient de mentionner que l'apparition de la liaison -OH sur le substrat en alliage d'aluminium gravé est responsable de la formation de la surface d'aluminium superhydrophobe. Ce modèle illustre comment les composants hydrophiles tels que -COO et -OH se lient aux substrats en alliage d'aluminium et maintiennent les composants hydrophobes tels que -CH₂ et -CH₃ à l'écart de la surface, ce qui réduit efficacement l'énergie de surface, donc responsable des propriétés superhydrophobes.

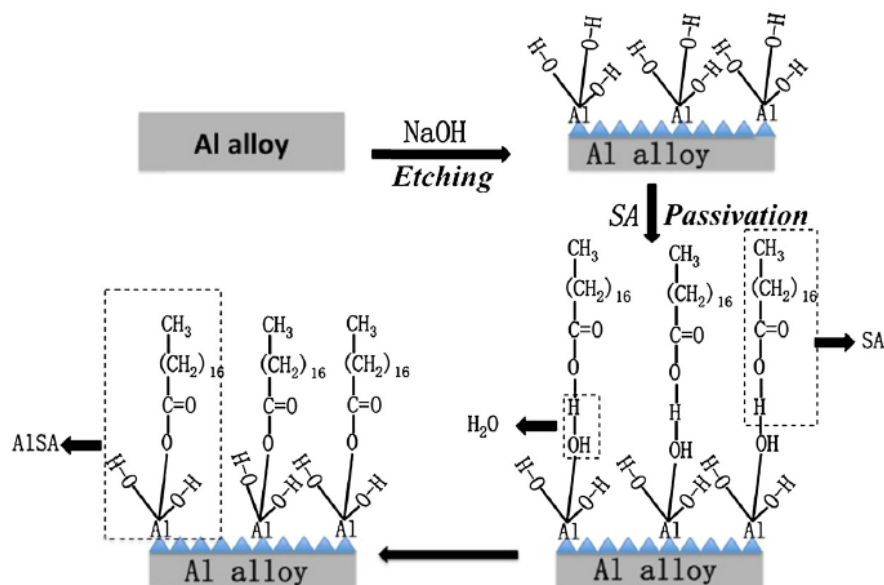


Figure 2.11 Illustration schématique de la formation de la surface superhydrophobe préparée par passivation SA sur substrat d'alliage d'aluminium gravé au NaOH [48].

2.3 Préparation et application du revêtement à base d'aluminium

Un aspect de l'application des revêtements à base d'aluminium est mentionné ci-

dessus, le revêtement de stéarate d'aluminium fabriqué par attaque chimique et passivation peut être utilisé comme matériau barrière superhydrophobe anticorrosif qui peut protéger la surface métallique contre la corrosion dans l'environnement. Wulf a rapporté deux processus d'électrodéposition pour réduire la corrosion sur la surface de l'acier, i. e. l'aluminisation électrochimique (ECA) et l'électrodéposition à partir de liquides ioniques (ECX) pour surmonter les limites du processus de dépôt normal et de l'aluminisation hot-dip (HDA). Le processus ECX a montré une bonne adaptabilité des paramètres de dépôt et a amélioré le taux de dépôt [49]. Puisque l'aluminium ne peut pas être électrodéposé à partir d'électrolytes aqueux en raison de son potentiel électronégatif élevé de -1.67 V par rapport à l'électrode d'hydrogène normale, des systèmes électrolytiques sans eau sont requis pour l'électrodéposition d'aluminium. L'électrolyte utilisé pour l'électrodéposition d'aluminium était le liquide ionique, le chlorure de 1-éthyl-3-méthyl-imidazolium et AlCl_3 . Pour recevoir les échelles protectrices Fe-Al souhaitées, les revêtements d'aluminium pur électrodéposés ont dû être convertis par un traitement thermique ultérieur. A partir de l'image d'un échantillon revêtu et traité thermiquement sur la figure 2.12, on observe que l'épaisseur totale de Fe-Al est d'environ $55\text{ }\mu\text{m}$.

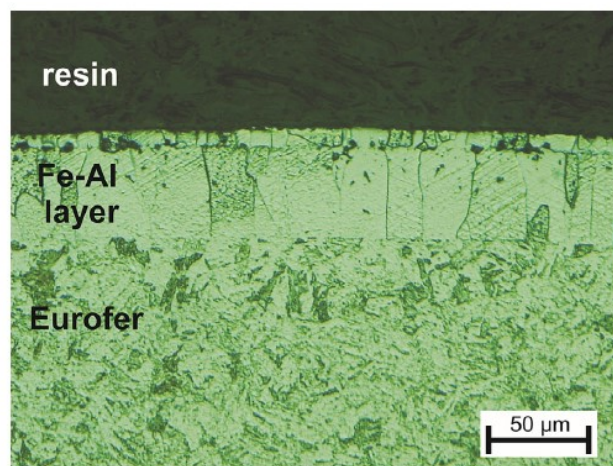


Figure 2.12 Coupe transversale d'un échantillon d'essai revêtu et traité thermiquement [49].

Figure 2.13 compare la perte de matériau mesurée et la vitesse de corrosion des échantillons revêtus d'ECX avec celle d'Eurofer nu et des revêtements réalisés par le procédé ECA. Il indique que les revêtements à base d'aluminium fabriqués par les procédés ECX et ECA ont réduit de manière significative l'attaque de corrosion par rapport à l'acier nu. La comparaison directe des processus de revêtement avec le temps d'exposition de 4026h a révélé que les valeurs du processus ECX sont seulement la moitié des valeurs obtenues dans le cas du processus ECA, ce qui pourrait être une conséquence de la morphologie de l'aluminium à grain fin du revêtement obtenu après l'électrodéposition de l'aluminium à partir de liquides ioniques par ECX.

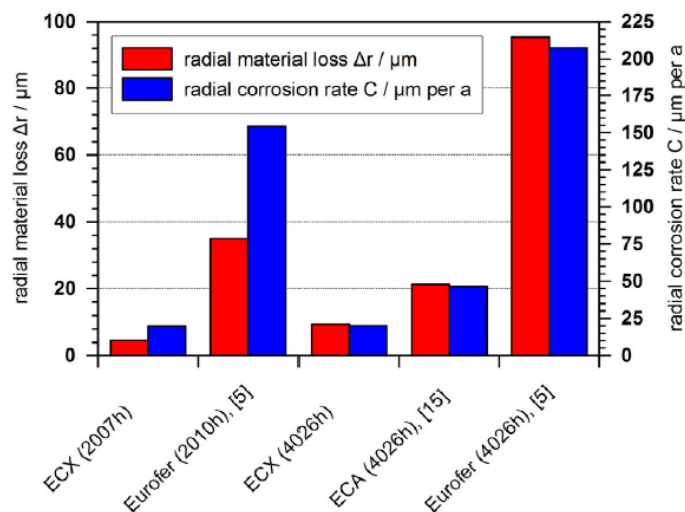


Figure 2.13 Comparaison de l'attaque de corrosion et du taux de corrosion de aciers revêtus par ECX et ECA et acier Eurofer nu dans les mêmes conditions d'essai (550 °C, 0.1 m/s) [49].

Un revêtement autonettoyant superhydrophobe à base d'alumine transparente a été utilisé pour l'applications de verre de couverture de cellule solaire [50]. Récemment, le revêtement auto-nettoyant sur le verre de couverture est proposée comme l'une des solutions possibles pour maintenir l'efficacité des cellules solaires contre l'accumulation de poussière. Le revêtement autonettoyant superhydrophobe a évolué à partir des remarquables propriétés structurelles et fonctionnelles des feuilles de lotus. Quatre étapes

majeures ont été mentionnées dans la procédure de synthèse de cette étude: (1) la préparation du sol d'oxyde d'aluminium; (2) la formation de films minces d'oxyde d'aluminium; (3) la formation de revêtements d'oxyde d'aluminium poreux et (4) la modification de faible énergie de surface.

La figure 2.14 illustre l'évolution morphologique des revêtements d'oxyde d'aluminium avec et sans traitement thermique. Il y avait des particules de la taille d'environ 10 nm réparties sur la surface de l'échantillon sans traitement thermique (figure 2.14 (a)). Dans le cas de l'échantillon triple couche après traitement thermique, un réseau interconnecté de nano flocons avec des pores d'environ 100-200 nm peut être vu sur la figure 2.14 (b) fournissant un angle de contact de l'eau supérieur à 161°. Les flocons individuels ont une épaisseur de $\sim 10\text{-}30$ nm et une longueur de $\sim 50\text{-}100$ nm et ces

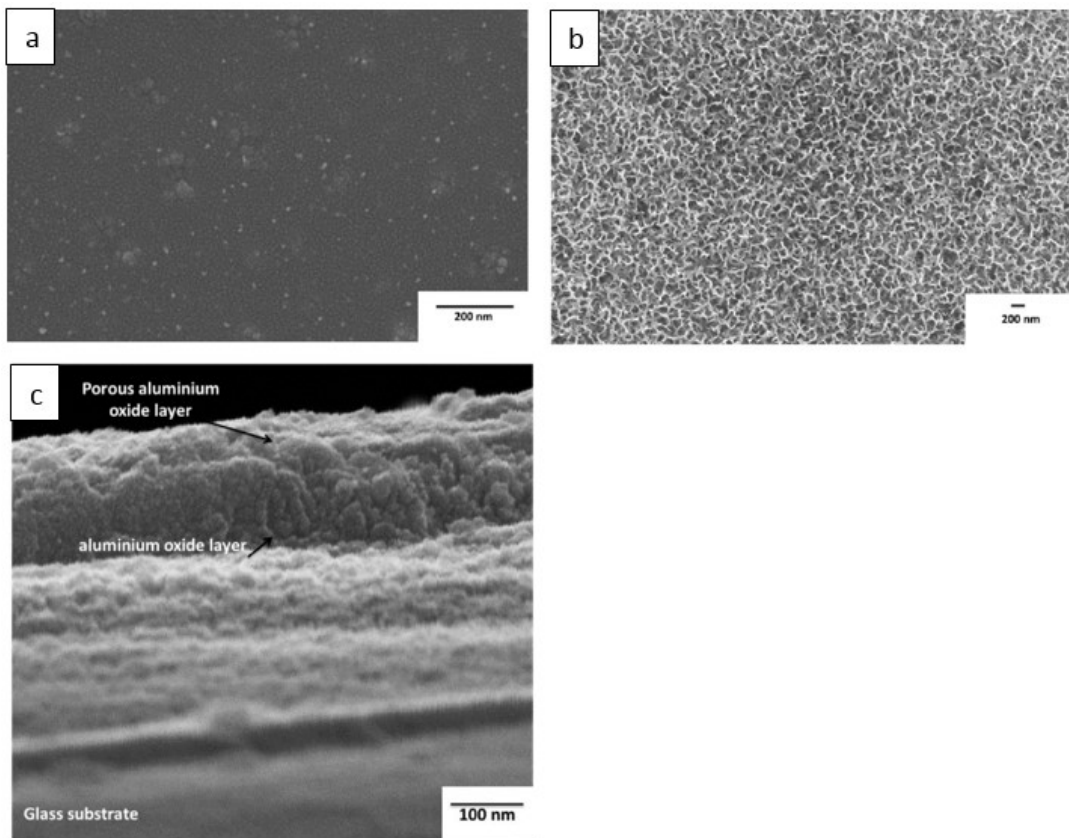


Figure 2.14 Morphologie des films d'oxyde d'aluminium de (a) trois couches avant le traitement thermique, (b) trois couches après traitement thermique et (c) l'image en coupe transversale FESEM de ce revêtement [50].

observations sont en accord étroit avec l'analyse TEM de la figure 2.14 (c). Après les études de mouillabilité et d'auto-nettoyage, les études de transmittance optique, anti-réflexion et de simulation solaire de ces échantillons multicouches, on peut conclure que les nano flocons de 300 nm sont comme un réseau de revêtement interconnecté avec 38% de porosité, ce qui permet au revêtement d'acquérir la propriété compétitive de la superhydrophobie avec un angle de contact statique de l'eau supérieur à 160° et un taux moyen de transmittance de 95 %. La structure de profil de porosité en gradient du revêtement superhydrophobe d'oxyde d'aluminium préparé fournit la nature antireflet. En outre, le revêtement préparé est capable de récupérer l'efficacité de la cellule solaire contaminée par la poussière de plus de 90 % après avoir été nettoyé avec de l'eau. Ces résultats suggèrent qu'un tel revêtement peut être utilisé efficacement pour des applications de verre de couverture de panneaux solaires autonettoyants. Dans l'ensemble, les deux principales applications des revêtements à base d'aluminium fabriqués par des procédés électrochimiques sont la protection contre la corrosion et l'application optique autonettoyante.

2.4 Préparation et caractérisation du stéarate de zinc

L'incorporation de zinc (Zn) a été étudiée pour fabriquer un revêtement superhydrophobe micro-nanostructuré résistant à la corrosion contenant du stéarate de zinc sur le substrat d'aluminium anodisé par le procédé d'électrodéposition par Ying et al. [51]. La figure 2.15 montre les micrographies MEB de la surface de l'alliage d'aluminium nu, les substrats anodisés et électrodéposés. Il révèle l'évolution de ces morphologies. La figure 2.15 (c) montre la surface anodisée hybride organique-inorganique électrodéposée en utilisant l'acide stéarique éthanolique et le nitrate de zinc avec une tension DC de 20 V

fournissant un angle de contact de 160° et une hystérésis d'angle de contact de 2° . Il est évident que le processus d'électrodéposition a abouti à l'apparition d'une microstructure de réseau poreuse sur le substrat anodisé. Ce substrat a été construit par des grappes de nanofibres connectées les unes aux autres, comme présenté dans l'encart de la figure 2.15 (c). On peut également observer que ces structures micro-nanoporeuses sont réparties uniformément sur la surface anodisée, résultant de la surface rugueuse micro-nano superhydrophobe.

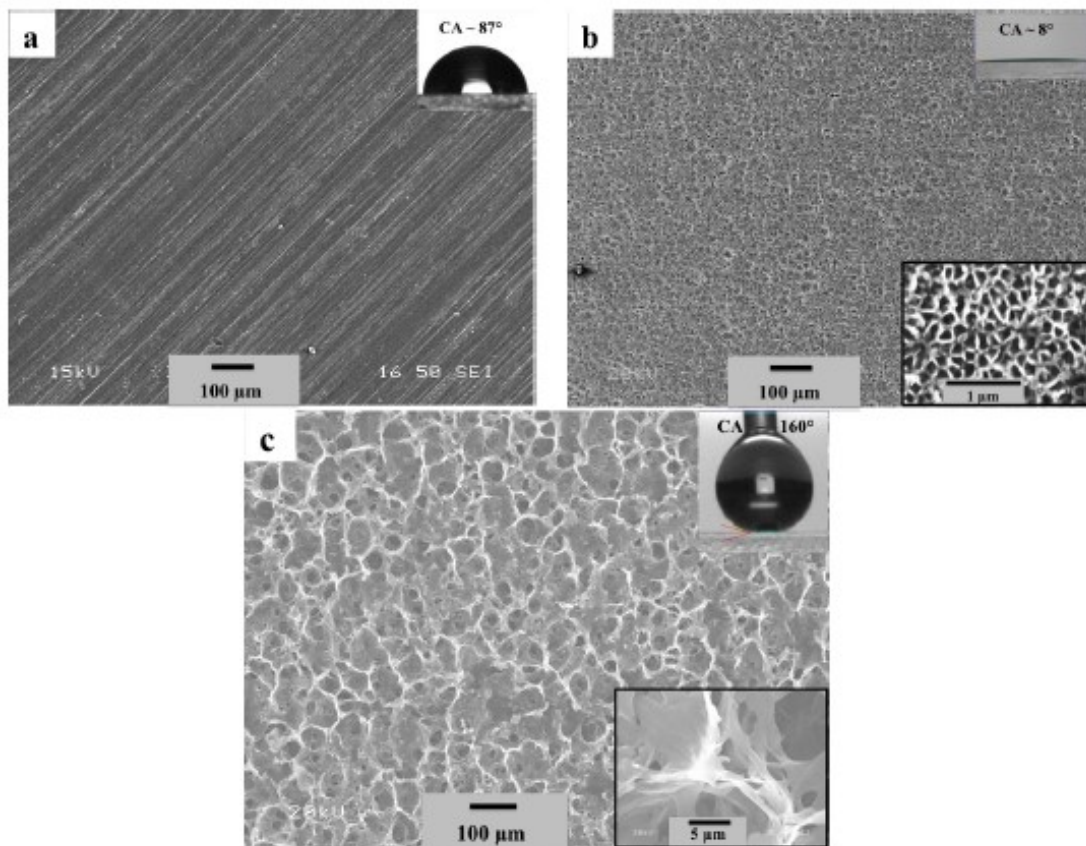
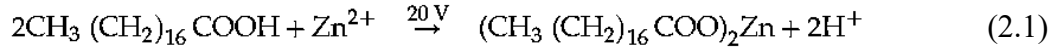


Figure 2.15 Micrographies MEB électroniques secondaires montrant la surface supérieure de (a) l'alliage d'aluminium nu; (b) le substrat anodisé et (c) le substrat anodisé électrodéposé. Les inserts présentent les gouttes d'eau sur les surfaces et les microstructures agrandies [51].

La figure 2.16 montre les motifs XRD de l'alliage d'aluminium nu, le substrat anodisé et le substrat anodisé électrodéposé. La figure 2.16 (a3) montre quatre pics distincts à 4.2° , 6.26° , 8.3° et 10.4° , qui correspondent au stéarate de zinc $((\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO})_2\text{Zn})$ (abrégé

en ZnSA). Le mécanisme possible de la formation de ZnSA a été présenté comme suit:



Lorsque la tension continue a été appliquée aux électrodes, les ions Zn^{2+} proches de l'électrode cathodique ont réagi avec SA en formant du ZnSA et des ions H^+ . Pendant ce temps, certains des ions H^+ ont obtenu un électron et formé du gaz H_2 ou combiné avec des ions OH et formé H_2O . Il peut être trouvé à partir de la figure 2.16 (a1, a2) que l'alliage d'aluminium nu et le substrat anodisé ne présentent pas de pics caractéristiques. Alors que dans la figure de l'angle élevé (figure 2.16 b), il montre les pics à 38.47° , 44.72° et 65.1° , respectivement, qui correspondent avec les pics caractéristiques de Al (111), (200) et (220). Cela provient du substrat de l'alliage d'aluminium.

À partir de sa recherche, nous pouvons voir la possibilité de la formation de stéarate de zinc quand il y a des ions Zn^{2+} et de l'acide stéarique dans l'électrolyte pendant le processus d'électrodéposition.

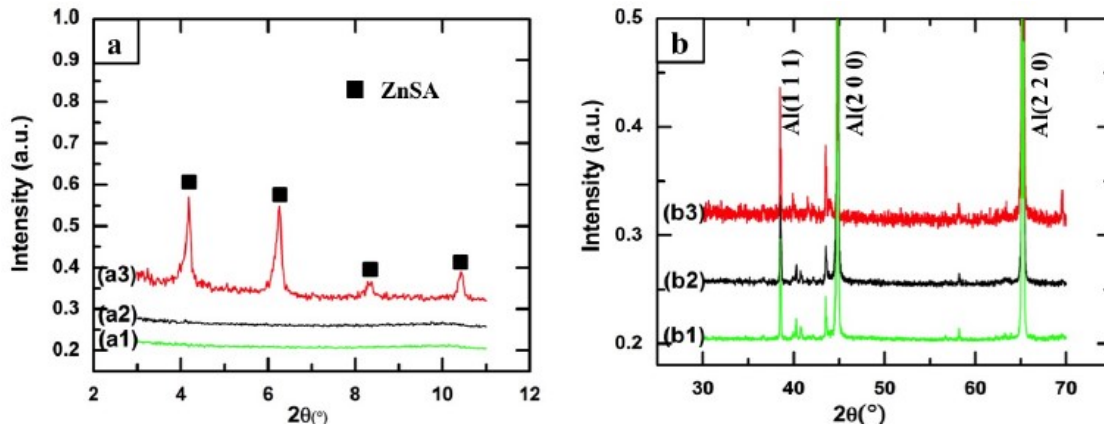


Figure 2.16 Spectres XRD de (a) faible et (b) grand angle de (a1) alliage d'aluminium nu, (a2) AAO, (a3) substrat anodisé électrodéposé [51].

2.5 Mécanisme et application de revêtements superhydrophobes

Comme mentionné dans l'introduction, les phénomènes superhydrophobes existent partout dans le monde. Et les phénomènes de mouillage se produisent dans les trois états de la matière: solide, liquide et gazeuse, y compris les comportements d'intersection des

trois interfaces, solide-liquide, solide-vapeur et liquide-vapeur. Un paramètre important de la surface est l'énergie extra associée aux surfaces, appelée énergie de surface. Les surfaces solides ont été divisées en solides à haute énergie et en solides à faible énergie. Les métaux, les verres et les céramiques sont connus en tant que solides durs parce que les liaisons chimiques telles que covalentes, ioniques ou métalliques sont très fortes, ce qui peut maintenir les surfaces de contact ensemble. L'autre type de solide est le cristal moléculaire faible, tel que le fluorocarbure et l'hydrocarbure, où les molécules sont maintenues ensemble essentiellement par des forces physiques. Ainsi, un très faible apport d'énergie pourrait les briser, ce qui explique pourquoi ces surfaces sont appelées surfaces à faible énergie [52]. La mouillabilité d'une surface est déterminée par les groupes chimiques les plus externes du solide. Les différences de mouillabilité entre les surfaces qui sont similaires en structure sont dues à des différences dans l'emballage des atomes. Par exemple, si une surface a des chaînes ramifiées, il aura moins d'emballage qu'une surface avec des chaînes droites.

Pour atteindre une valeur d'angle de contact supérieure à 150 °, ce qui est nécessaire pour atteindre la superhydrophobie, on ajoute souvent la rugosité de surface pour améliorer l'hydrophobicité de la surface solide. Les effets de la topographie de surface ont été mathématiquement exprimés par l'équation de Wenzel, exprimée par:

$$\cos \theta' = R_w \cos \theta, \quad (2.2)$$

où le facteur de rugosité R_w est le rapport entre la surface réelle et la surface apparente (géométrique). Il a été démontré que l'angle de contact augmente et que l'hystérésis de l'angle de contact (CAH) diminue à mesure que le facteur de rugosité augmente [53]. Cependant, il a également été démontré que l'angle de contact continue

d'augmenter lorsque le facteur de rugosité dépasse un certain niveau, alors que l'hystérésis commence à diminuer. Cette diminution du CAH est attribuée à une transition du régime de Wenzel au régime de Cassie-Baxter où la goutte d'eau ne pénètre pas les irrégularités de surface; au contraire, il reste suspendu à l'extrémité des crêtes rugueuses en raison du piégeage des poches d'air dans ces crêtes.

Un certain nombre de produits utilisant l'effet lotus sont déjà disponibles dans le commerce ou en cours de développement. La plupart de ces applications utilisent l'effet hydrofuge, en particulier les lunettes (pour l'architecture, l'automobile, les capteurs optiques et autres applications), tuiles et autres matériaux architecturaux [54]. De plus, des pulvérisations et des peintures qui créent des surfaces propres (par exemple résistantes aux graffiti) ont été proposées, ainsi que des textiles autonettoyants. Certaines applications agricoles ont également été investies, telles que peintures anti-salissantes pour bateaux, biopuces, applications biomédicales, résistance à la corrosion, lunettes, pare-brises autonettoyants, textiles résistants aux taches, anti-neige pour antennes et fenêtres, inhibition attendue des adhérences de la neige, oxydation, conduction de courant et beaucoup d'autres.

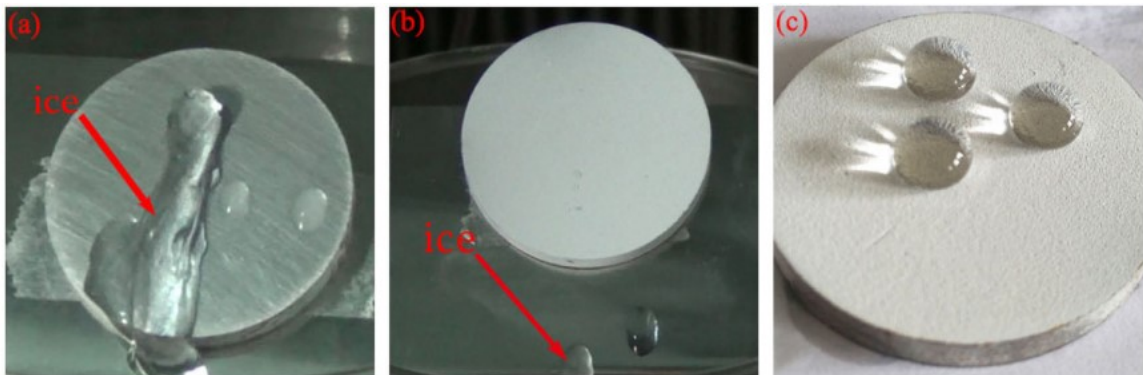


Figure 2.17 L'eau s'égoutte sur (a) un substrat en acier et (b) P3. (c) Gouttelettes d'eau sur la surface de P3 après l'essai d'égouttement d'eau froide. P3 a été préparé au PMMA: SNs: THF rapport de masse de 1: 7: 90 [55].

Un revêtement superhydrophobe avec un angle de contact élevé (158 °) et un faible angle de glissement (2 °) a été fabriqué par pulvérisation du mélange de poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) et de nanoparticules de silice hydrophobe (SNs) sur la surface d'acier par Pan et al [55]. Figure 2.17 (a) et (b) montre les résultats du test de gouttes d'eau: la surface en acier était recouverte de glace, il y avait quelques taches congelées qui ont pu être observées sur le revêtement superhydrophobe. Lorsque la gouttelette d'eau a un impact sur le revêtement, il rebondit sur la surface en raison de la superhydrophobicité de la surface, et la goutte d'eau conserve une forme sphérique après l'essai d'égouttement comme indiqué dans la figure 2.17 (c). Les courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier nu, du revêtement PMMA, du revêtement SNs et du revêtement P3 préparés au rapport massique de PMMA: SNs: THF de 1: 7: 90 sont montrées dans la figure 2.18. Les courants de corrosion (I_{corr}), les potentiels (E_{corr}) et la résistance de polarisation (R_p) ont été mesurés par l'extrapolation de Tafel. I_{corr} inférieur, E_{corr} supérieur et R_p correspondent à une meilleure résistance à la corrosion. Le I_{corr} de P3 qui est le plus bas parmi tous les

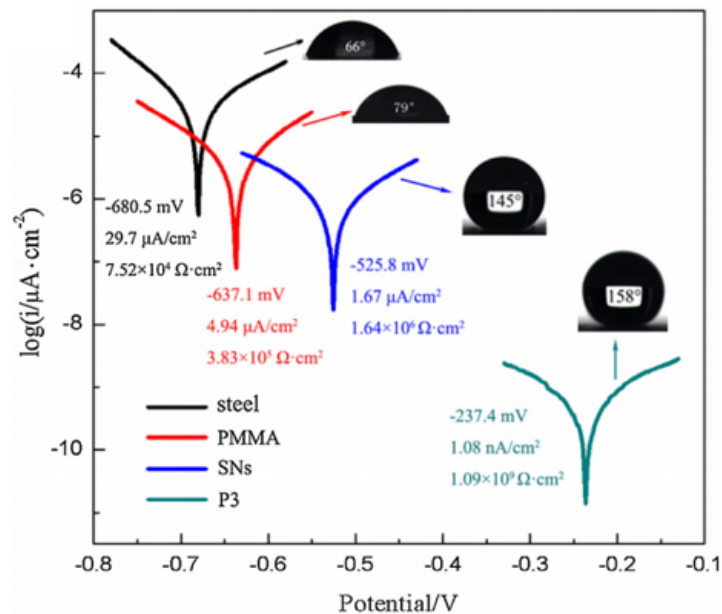


Figure 2.18 Courbes de polarisation de l'acier nu, du revêtement PMMA, du revêtement SNs et du revêtement P3 préparé au rapport massique de PMMA: SNs: THF de 1: 7: 90 [55].

échantillons, est réduit de 4 ordres de grandeur par rapport à l'acier nu. Pendant ce temps, l' E_{corr} passe de -685.5 mV à -237.4 mV. Le revêtement P3 a une résistance à la corrosion bien meilleure que l'acier nu. En outre, le revêtement P3 présente un R_p beaucoup plus élevé que l'acier nu. Le revêtement P3 avec l'angle de contact de l'eau de 158° a une résistance à la corrosion bien meilleure que l'acier nu.

Une autre application des propriétés autonettoyantes et antibuée des revêtements superhydrophobes préparés est rapportée par Lomga [56]. Dans ce rapport, les revêtements superhydrophobes sur des surfaces d'aluminium ont été préparées par un procédé de gravure chimique utilisant de l'hydroxyde de sodium et l'acide laurique. Une méthode économique pour fabriquer une surface superhydrophobe est la gravure chimique car elle ne nécessite aucun instrument sophistiqué et le processus est rapide et facile (figure 2.19 (a)). Après cela, les surfaces d'aluminium gravées ont été immergées dans une solution d'éthanol de l'acide laurique qui a abouti à la formation d'une éponge comme couche sur la surface d'aluminium gravée comme représenté sur la figure 2.19 (b). Cela se produit parce que la réaction de déshydratation a lieu lorsque le groupe carboxyle sur l'extrémité positive

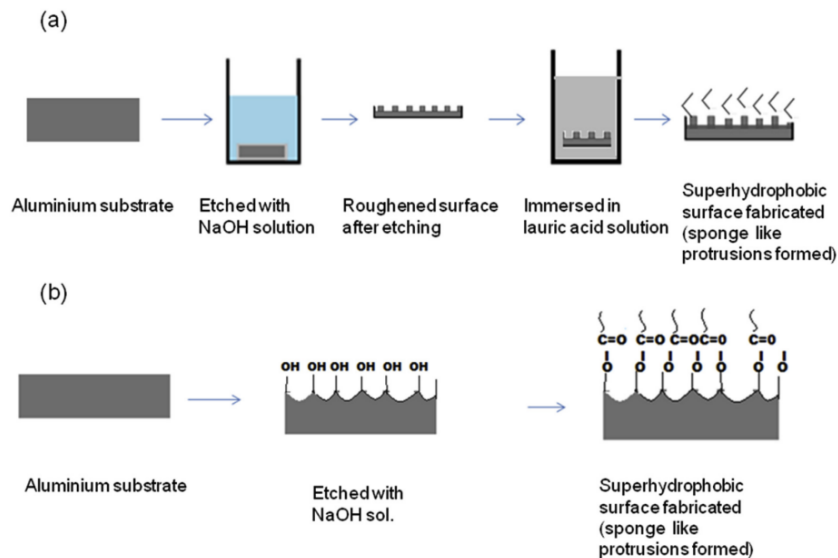


Figure 2.19 (a) Schéma de l'expérience (b) Diagramme schématique du mécanisme de synthèse de la surface d'aluminium superhydrophobe [56].

de l'acide laurique réagit avec le groupe hydroxyle ou l'atome d'aluminium, qui lie une longue extrémité non-positive de l'alkyle à la surface d'aluminium gravée et crée une surface d'aluminium à faible énergie de surface. On peut voir que lorsque le temps de gravure augmente et que la concentration est deux fois plus grande que la précédente, la taille et la profondeur des fosses microstructurales ont augmenté et l'angle de contact statique a augmenté jusqu'à 167° .

La propriété autonettoyante trouve son application dans les boucliers de vent, les bâtiments, les panneaux solaires, les automobiles, etc., ce qui peut réduire le coût supplémentaire dans leur entretien et augmenter leur vie, la propriété autonettoyante de la surface en aluminium superhydrophobe est montrée dans figure 2.20 (a). Plusieurs gouttes d'eau tombent sur les surfaces, la poudre de graphite adhère à la surface d'aluminium non traitée. Tandis que dans le cas de la surface d'aluminium superhydrophobe, les gouttelettes d'eau nettoient la surface en transportant les particules de poudre avec elles lorsqu'elles glissent sur la surface, affichant la nature autonettoyante. Lors de l'essai antibuée, des

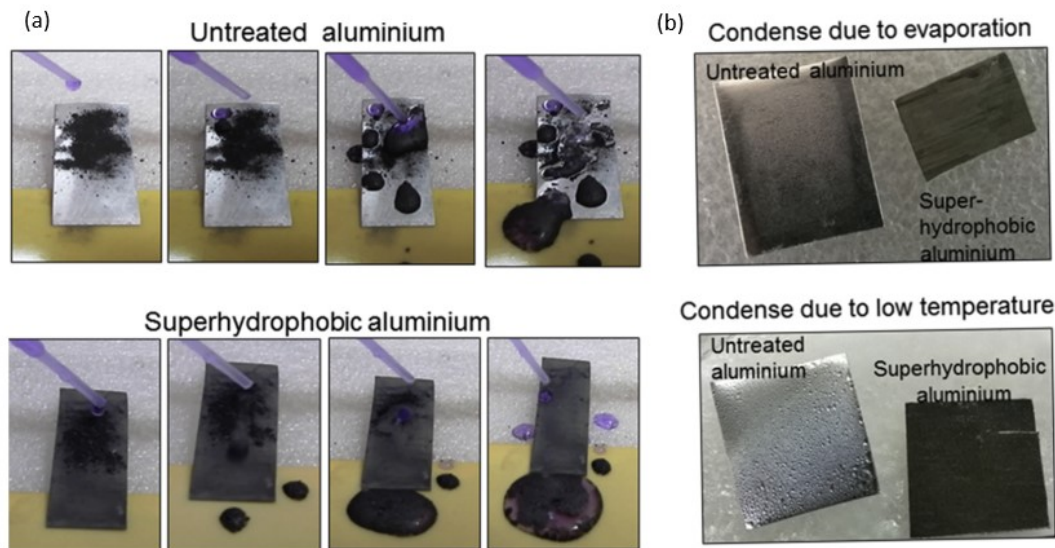


Figure 2.20 Images optiques du comportement autonettoyant des surfaces en aluminium non traitées et superhydrophobes (a). Images optiques de gouttelettes condensées dues à l'évaporation et à basse température sur des surfaces d'aluminium non traitées et superhydrophobes (b) [56].

surfaces d'aluminium non traitées et superhydrophobes ont été mises en contact avec la vapeur d'eau. On observe que les gouttelettes d'eau se sont condensées sur la surface d'aluminium non traitée et collées à la surface dans la figure 2.20 (b). D'autre part, la surface d'aluminium superhydrophobe empêche les gouttelettes d'eau de s'accumuler sur la surface, indiquant sa propriété antibuée.

2.6 Durabilité chimique et mécanisme des études de corrosion

Les métaux commerciaux tels que l'aluminium, le zinc et le cuivre sont des matériaux importants dans tous les aspects de notre vie quotidienne. Cependant, leurs alliages se désintègrent facilement et sont détruits par la corrosion surtout lorsqu'ils entrent en contact avec des environnements corrosifs tels que les solutions alcalines, acides ou fortement salines. La corrosion est généralement définie comme la destruction d'un métal par des réactions chimiques ou électrochimiques entre le métal et son environnement [57]. Comme nous le savons, les métaux comme l'aluminium peuvent acquérir une mince couche d'oxyde sur leurs surfaces, ce qui empêche la corrosion. Néanmoins, les substrats de cuivre n'ont pas la capacité de former l'échelle protectrice dense continue se développe sur leurs surfaces, ainsi les solutions chimiquement corrosives peuvent réagir avec le métal. Le développement de revêtements superhydrophobes sur des métaux en tant que couche de passivation est un schéma assez prometteur qui peut potentiellement être supérieur aux

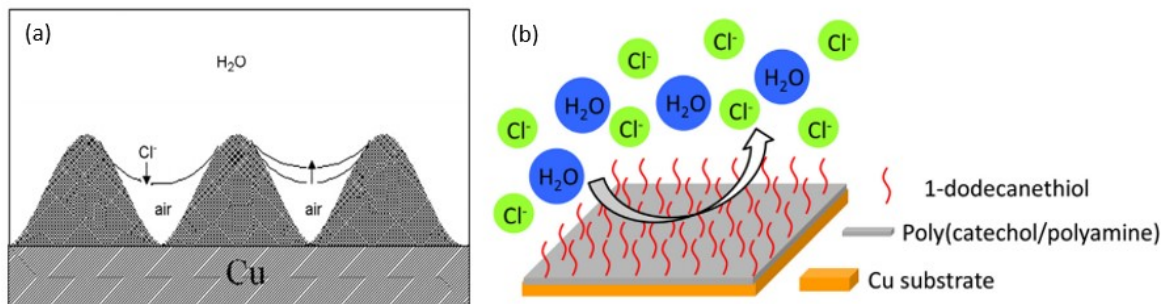


Figure 2.21a) Modèle de l'interface entre la surface super-hydrophobe et l'eau de mer stérile [58]. (b) Modèle d'un revêtement anticorrosion inspiré des moules à faible coût [59].

autres méthodes conventionnelles actuellement disponibles.

Le modèle des collines et des vallées des surfaces superhydrophobes présentant une topographie micro-nano est montré dans la figure 2.21 (a) [58], l'air emprisonné dans les «vallées» peut empêcher les fluides corrosifs, par exemple Cl^- , d'atteindre efficacement la surface dénudée, offrant ainsi une bonne protection contre la corrosion. Selon le principe physique et la pression de Laplace, lorsqu'un tube cylindrique vertical est placé dans un liquide, le liquide s'élève et forme une surface concave appelée ménisque si le tube est hydrophile; sinon le liquide est abaissé si le tube est hydrophobe. Les milieux corrosifs ont tendance à être expulsés des pores des films superhydrophobes. Par conséquent, cette qualité contribue aux propriétés anti-corrosion. Le modèle similaire d'un moule superhydrophobe inspiré des moules à faible coût qui peut empêcher les ions Cl^- de l'eau de mer est montré dans la figure 2.21 (b) [59]. En raison de la combinaison de l'hydrophobicité, une bonne stabilité et une forte adhérence à l'état humide, le revêtement inspiré par les moules à faible coût présentait des propriétés anti-corrosion améliorées avec une stabilité à long terme dans les essais d'immersion et les expériences de pulvérisation de sel neutre.

Le comportement à la corrosion est généralement observé sur les métaux et les surfaces d'alliage exposés à des milieux corrosifs tels que l'humidité, le sel, l'acide et la base, ce qui entraîne des dommages graves. Les revêtements superhydrophobes avec des propriétés de roll-off attirent de plus en plus l'attention en raison du fait que le comportement de la corrosion pourrait être inhibé par le coussin d'air non conducteur piégé dans les structures micros/nanos des revêtements superhydrophobes [60].

Comme mentionné ci-dessus, Wu a préparé avec succès le revêtement inspiré des

moules à couche mince sur un substrat de cuivre en polymérisant spontanément le catéchol et la polyamine pour former un revêtement adhésif de poly (catéchol/polyamine) (P(CA/PA)) sur la surface de cuivre et ensuite P(CA/PA) a été greffé par 1-dodécane-thiol [59]. Les essais de corrosion électrochimique ont été réalisés à température ambiante dans une cellule à trois électrodes standard, contenant une électrode de référence calomel saturée (SCE), une contre-électrode Pt net et une électrode de travail de feuilles de Cu nues ou modifiées. Les courbes de polarisation potentiodynamique et de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont été enregistrées par un poste de travail électrochimique dans une solution de NaCl à 3.5% en poids. Des courbes de polarisation potentiométrique ont été obtenues avec une vitesse de balayage de 5 mV / s dans le modèle Tafel après que le potentiel de circuit ouvert (OCP) est devenu stable. La mesure EIS a été effectuée à l'OCP dans la gamme de fréquence de 105 à 0.01 Hz avec différents temps d'immersion. Pour les essais d'immersion, des substrats en Cu scellés à l'époxy ont été immergés dans 200 ml de solution de NaCl à 3.5% en poids à une température de 25 ± 2 °C. La durée d'immersion était de trois semaines.

Figure 2.22 montre que les propriétés anti-corrosion ont été évaluées par polarisation

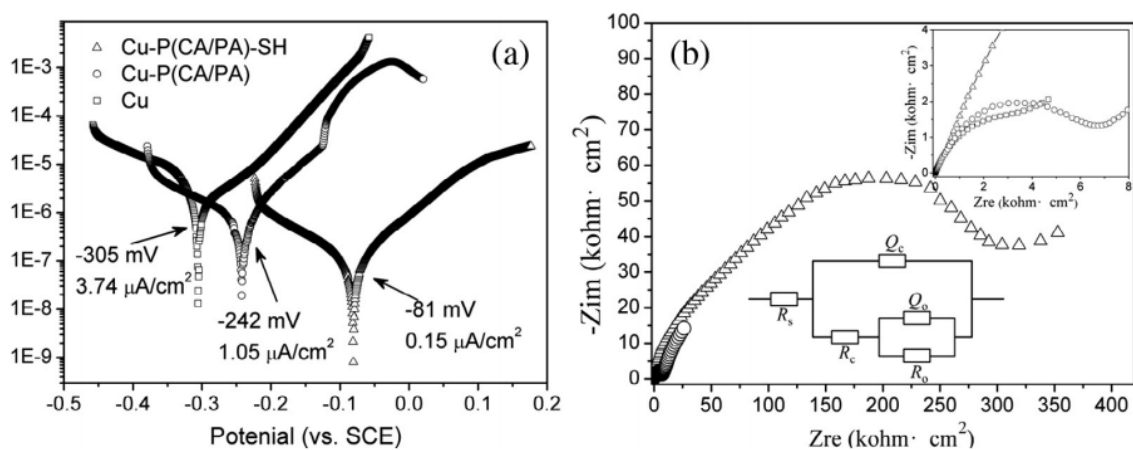


Figure 2.22 (a) Courbes de polarisation potentiométrique et (b) Spectres d'impédance de Nyquist de différents échantillons dans une solution de NaCl à 3.5% en poids [61].

potentiodynamique et études EIS. Le potentiel de corrosion (E_{corr}) et la densité de courant de corrosion (I_{corr}) peuvent être déduits de la figure 2.22 (a) en utilisant l'extrapolation Tafel. I_{corr} inférieur, E_{corr} supérieur et R_p correspondent à une meilleure résistance à la corrosion. Apparemment, E_{corr} a augmenté tandis que I_{corr} a diminué après modification de surface, et Cu-P(CA/PA)-SH possédait le E_{corr} le plus élevé (81 mV) et le I_{corr} le plus bas ($0.15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Figure 2.22 (b) montre les courbes d'impédance typiques de Nyquist pour les échantillons. Tous les échantillons montrent des parcelles similaires qui présentent un demi-cercle à hautes fréquences et une queue linéaire aux basses fréquences. Un modèle de circuit équivalent ajusté de $R_s (Q_c (R_c (Q_o R_o)))$ pourrait être appliqué pour analyser les données. Ici, R_s , R_c et R_o sont les résistances pour la solution, le revêtement et la couche d'oxyde natif, respectivement. Q_c et Q_o sont les éléments de phase constante pour le revêtement et la couche d'oxyde natif, respectivement. R_c reflète la capacité de résistance du revêtement. La valeur de R_c augmente progressivement après le dépôt de P (CA/PA) et la modification du 1-dodécane-thiol, et le Cu-P (CA/PA) -SH possède la plus haute valeur R_c de $57.19 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$. En général, la valeur I_{corr} inférieure implique un taux de corrosion inférieur, une valeur E_{corr} plus élevée indique une tendance moins à la corrosion, et une valeur R_c plus élevée indique le meilleur effet de résistance à la corrosion du revêtement [61]. Par conséquent, les résultats électrochimiques révèlent que les revêtements organiques pourraient protéger le substrat en Cu contre la corrosion, et que le revêtement superhydrophobe possédait la meilleure capacité anti-corrosion.

Pour une surface superhydrophobe immergée dans l'eau, le film d'air capturé dans les microstructures forme une barrière non conductrice supplémentaire, qui, dans une certaine mesure, isole la surface de l'eau environnante et améliore les performances anticorrosives

globales. Electrochimiquement, de tels films d'air ont été corrélés avec la grande fluctuation inattendue lors de la mesure des potentiels de circuit ouvert (OCP). Dans la mesure EIS, ceci est souvent considéré comme un comportement capacitif dominant et parfois des modules d'impédance trop élevés dans la plage des basses fréquences. De nos jours, des circuits électriques équivalents (EEC) sont fréquemment utilisés pour mieux comprendre le mécanisme des processus de corrosion sur les substrats en aluminium, cuivre, fer et magnésium. Figure 2.23 montre les circuits équivalents électriques typiques utilisés pour simuler le comportement de la corrosion sur des surfaces superhydrophobes [62].

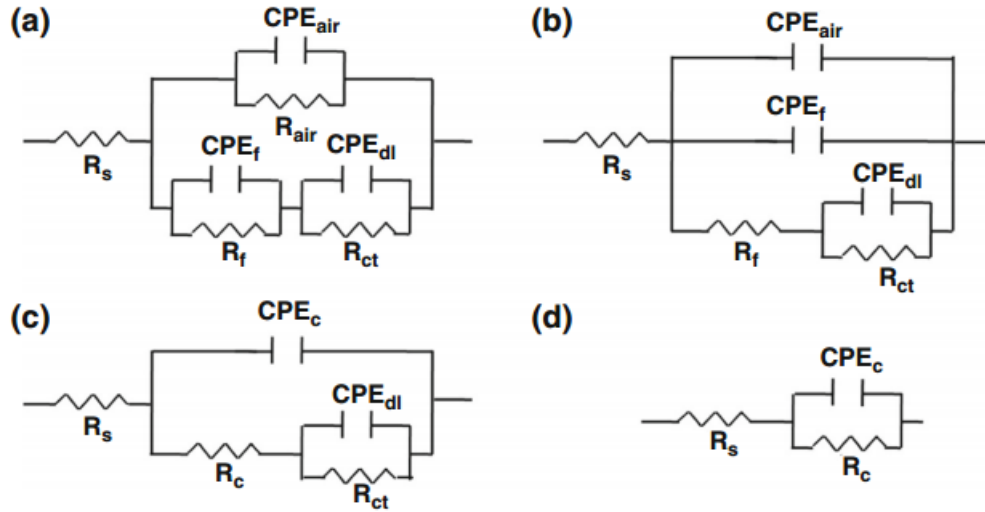


Figure 2.23 Circuits équivalents typiques utilisés pour les surfaces superhydrophobes [62].

L'effet inhibiteur supérieur de la surface superhydrophobe peut être directement observé à partir de la densité de courant de corrosion supprimée de la courbe de polarisation, par lequel le taux de corrosion peut être estimé. Dans ces circuits, R_s est la résistance de la solution, CPE_{dl} et R_{ct} signifient la capacité et la résistance de transfert de charge de la double couche formée à l'interface entre la surface du substrat nu et la solution. L'impédance du CPE peut être exprimée comme

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n}, \quad (2.3)$$

où Y_0 est la constante indépendante de la fréquence, j est l'unité imaginaire, Ω est une fréquence angulaire ($\Omega = 2\pi f$), n est l'exposant CPE ($0 \leq n \leq 1$). L'exposant est égal à 1 lorsque l'élément est un condensateur pur. Cependant, le condensateur à double couche se comporte comme un CPE au lieu d'un condensateur pur. L'exposant est normalement observé inférieur à 1 en raison de la rugosité de la surface et de la distribution irrégulière du courant. Normalement, le CPE a été utilisé pour remplacer la capacité électrique idéale puisque le CPE décrit mieux les comportements des couches minces avec la microstructure non uniforme et la composition chimique [60]. Il convient de mentionner que les circuits électriques équivalents sont ajustables basé sur les résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

En outre, les deux effets antagonistes et synergiques ont été rapportés pour des mélanges de composés organiques utilisés comme inhibiteurs pour divers métaux dans les différents environnements corrosifs [63]. Les résultats obtenus par Rajendran et al. en mélangeant l'acide triméthylène phosphorique avec le polyacrylamide ont montré ces deux types d'effet d'inhibition [64]. Aramaki et al. ont proposé deux types d'adsorption conjointe sur la surface métallique dans un environnement contenant plus d'un inhibiteur unique. C'est-à-dire, l'adsorption compétitive et coopérative. Pour l'adsorption compétitive, les différents inhibiteurs sont adsorbés sur différents sites de la surface métallique alors qu'en adsorption coopérative, l'un des inhibiteurs est d'abord chimisorbé sur la surface métallique puis le second adsorbé sur la couche formée par le premier inhibiteur. Apparemment, lorsqu'un effet antagoniste existe, les inhibiteurs s'adsorbent de manière compétitive sur la surface du métal alors que l'adsorption coopérative favorise l'inhibition synergique [65]. Le mécanisme d'inhibition de la corrosion synergique reste controversé en particulier pour

un système contenant des mélanges d'inhibiteurs de corrosion inorganiques. Une vue soutient que, pendant l'inhibition, un mince film d'oxyde métallique est formé, qui est en constante réparation par l'inhibiteur, tandis que le second croit que l'inhibiteur est adsorbé à l'interface oxyde de métal-solution et est responsable de la passivation plutôt que le film d'oxyde métallique [66]. L'autre point de vue dominant est la formation d'un complexe donneur-accepteur entre les électrons libres de l'inhibiteur et l'orbitale vacante métallique. La dernière vue croit que le complexe inhibiteur-ions métalliques (M^{n+} -org) est formé dans la solution. Le M^{n+} -org est transporté de la solution en vrac au site anodique de surface métallique. Au site anodique, les ions métalliques (M^{n+}) sont libérés en raison de l'interaction entre les parties inhibitrices et la surface métallique; un complexe plus stable se forme entre la surface métallique et les molécules inhibitrices. Les ions métalliques libérés (M^{n+}) se combinent avec les anions du système pour former des molécules neutres qui pourraient être absorbées au site cathodique [67].

2.7 Recherches antérieurs de la préparation de films minces superhydrophobes

De nombreux travaux de préparation et de caractérisation de couches minces superhydrophobes et l'étude de leurs propriétés anticorrosives ainsi que la durabilité UV et la durabilité thermique ont été réalisés dans notre laboratoire. Saleema et al. ont préparé les surfaces d'alliage d'aluminium hautement superhydrophobes par un procédé très simple en immergeant les substrats dans une solution contenant des molécules de NaOH et de FAS-17 [68]. Un angle de contact de l'eau de $\sim 162^\circ$ et une hystérésis de l'angle de contact de $\sim 4^\circ$ ont été obtenus sur les surfaces traitées. La méthode, elle-même est très simple et efficace, cependant, il peut y avoir des problèmes potentiels tels que la corrosion et les problèmes liés à l'humidité.

La méthode d'électrodéposition est devenue l'approche la plus populaire pour fabriquer les films minces superhydrophobes sur les surfaces en aluminium, cuivre et acier, parce que le processus est faible consommé et facile à utiliser. Ying a préparé avec succès les surfaces d'aluminium superhydrophobes au moyen de l'électrodéposition du cuivre sur les surfaces d'aluminium, suivi d'une modification électrochimique à l'aide de molécules organiques d'acide stéarique. Il est rapporté par elle que la rugosité des films de cuivre modifiés augmente avec l'augmentation de la densité des microdots de cuivre. Et un potentiel de dépôt de -0.6 V en conjonction avec la modification de l'acide stéarique fournit une rugosité de surface de 6.2 μm avec un angle de contact de l'eau de 157°, conduisant à des propriétés superhydrophobes sur des substrats d'aluminium [69]. Dans son autre travail, les surfaces de cuivre superhydrophobes ont été préparées par un procédé de modification électrochimique en une étape dans une solution d'acide stéarique éthanolique. Dans ce travail, la diminution de la densité de courant de corrosion ainsi que l'augmentation de la résistance de polarisation obtenue à partir des courbes de polarisation ont révélé que le film superhydrophobe sur les surfaces de cuivre améliorerait la résistance à la corrosion du substrat de cuivre [70].

Ying a fabriqué avec succès les films minces nanostructurés superhydrophobes sur des substrats en alliage d'aluminium, par dépôt électrophorétique en utilisant de la suspension de nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) fonctionnalisées à l'acide stéarique (SA) de l'alcool à des températures de bain variables. On observe également que le pourcentage atomique de Zn et O, la rugosité et l'angle de contact de l'eau des films minces augmentent avec l'augmentation de la température du bain déposé. Le film mince supérieur déposé à 50 °C montre des propriétés superhydrophobes fournissant un angle de contact de

l'eau de 155° avec des propriétés de roll-off. De plus, l'énergie d'activation du dépôt électrophorétique de nanoparticules de ZnO fonctionnalisées par l'acide stéarique est de 0.5 eV [71].

Na a préparé des films minces superhydrophobe de stéarate de cuivre et d'oxyde de cuivre par un procédé électrochimique simple en une étape, puis a étudié leurs propriétés de résistance à la corrosion. La structure micro-nano hiérarchique en forme de pétale de rose du stéarate de cuivre et de l'oxyde de cuivre fournit un angle de contact maximum de 162° . La résistance de polarisation calculée à partir de la courbe de Tafel de la surface superhydrophobe obtenue à partir de la solution avec le rapport molaire Cu/SA de 0.5 était 66 fois supérieure à celle d'un substrat d'alliage d'aluminium nettoyé chimiquement. La spectroscopie d'impédance électrochimique a également révélé une augmentation de la résistance au transfert de charge de la surface superhydrophobe [1]. Dans son autre travail, elle a remplacé le nitrite de cuivre par du nitrite de nickel dans la solution d'électrolyte. De même, d'excellentes surfaces en aluminium superhydrophobes ont été fabriquées et les bonnes performances anticorrosion ont été observées [14].

Jiawei a fabriqué des films minces superhydrophobes de stéarate de cobalt avec d'excellentes propriétés anti-corrosion sur des substrats en aluminium par un procédé d'électrodéposition. La surface superhydrophobe optimale obtenue sur le substrat en aluminium cathodique déposé électrolytiquement, dans la solution éthanolique avec le rapport molaire de Co/SA de 0.2, a été trouvé pour avoir un angle de contact maximum de 161° [32].

Sur la base des recherches précédentes, on peut conclure que les conditions de dépôt consistent en le rapport molaire de l'ion métallique et du composé organique, la tension

appliquée et le temps de dépôt sont devenus les paramètres expérimentaux les plus importants dans le processus d'électrodéposition. L'optimisation de ces paramètres d'électrodéposition peut être l'étude de base de la synthèse et de la caractérisation des surfaces superhydrophobes. En ce qui concerne les études de la performance anticorrosion, le temps d'immersion des échantillons modifiés dans la solution d'électrolyte, le pH de la solution d'électrolyte, la stabilisation du processus potentiel du circuit ouvert, la plage de fréquence pour la spectroscopie d'impédance électrochimique sont devenus les facteurs les plus significatifs dans la procédure d'étude de corrosion des échantillons superhydrophobes préparés dans ce projet.

Chapitre 3: Méthodologie et instrumentation

3.1 Matériaux

Les substrats de cuivre (un × deux pouces) utilisés comme cathode et anode ont été nettoyés par ultrasons dans de l'eau savonneuse pendant 15 min puis nettoyés dans de l'eau distillée pendant 15 min, puis rincé à l'eau et à l'éthanol. Les alliages d'aluminium AA6061 (un × deux pouces) ont été nettoyés de la même manière. La composition chimique de l'alliage d'aluminium est Al 97.9 wt. %, Mg 1.08 wt. %, Si 0.63 wt. %, Mn 0.52 wt. %. Les substrats d'alliage d'aluminium nu ont été dégraissés par ultrasonication dans une solution diluée de LIQUINOX (1 vol.%) pendant 15 min, puis rincés dans de l'éthanol et de l'eau désionisée pendant 30 minutes, respectivement. Des plaques d'acier d'une épaisseur de 1 mm ont été découpées en substrats d'un × deux pouces. Ils ont été polis avec des papiers abrasifs 120 et 320 et ensuite lavés dans un bain d'eau à ultrasons pendant 15 minutes. Le cuivre, l'alliage d'aluminium et les substrats d'acier ont été séchés pendant 24 h à 70 °C après le nettoyage.

3.2 Préparation des échantillons

3.2.1 Fabrication de revêtement à base d'aluminium avec de l'isopropoxyde d'aluminium

Les substrats de cuivre nettoyés ont été immergés verticalement dans le mélange de 30 ml d'isopropoxyde d'aluminium de 0.02 M et de 30 ml d'éthanol, la solution d'électrolyte a été mélangée par ultrasons pendant 15 min avant le dépôt. Le dépôt électrochimique a été réalisé à température ambiante sous tension continue de 30 V pendant 10 min. Après le dépôt, les substrats ont été soigneusement retirés de l'électrolyte et séchés sur la plaque chauffante à la température de 70 degrés pendant 16 h.

3.2.2 Fabrication de revêtements à base d'aluminium superhydrophobe

Les substrats de cuivre nettoyés ont été immergés dans le mélange d'acide stéarique de 0.01 M et d'isopropoxyde d'aluminium de 0.02 M avec le rapport molaire de l'isopropoxyde d'aluminium et de l'acide stéarique (en abrégé Al/SA) égal à 0.33. Le dépôt électrochimique a été effectué à température ambiante avec une tension continue de 30 V et divers temps de revêtement. Une autre série d'échantillons a été préparée au rapport molaire Al / SA de 0.33 et un temps de revêtement de 10 min mais avec des tensions DC différentes. La troisième série d'échantillons a été fabriquée à différents rapports molaires Al / SA avec la tension continue de 30 V et le temps de revêtement de 10 minutes. Pendant le dépôt, les substrats ont été séparés à 1.5 cm, comme indiqué dans figure 3.1. Après le dépôt, les substrats ont été soigneusement retirés de l'électrolyte et séchés sur la plaque chauffante à la température de 70 degrés pendant 16 h. Ensuite, la condition de dépôt optimale avec le rapport molaire Al/SA de 0.33 et la tension continue de 30 V et le temps de revêtement de 10 min a été appliquée pour fabriquer des films minces superhydrophobes sur des substrats d'alliage d'aluminium et d'acier.

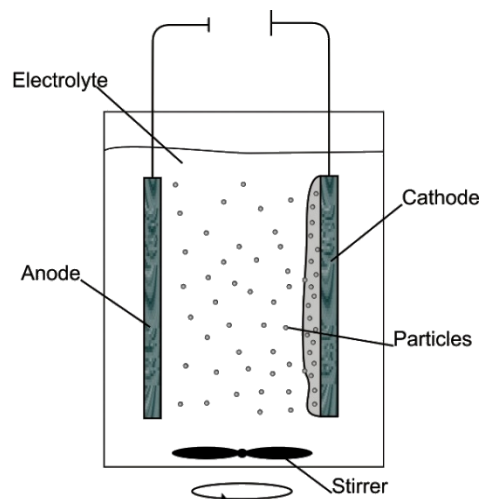


Figure 3.1 Schéma de préparation de film mince superhydrophobe par électrodéposition.

3.2.3 Préparation de revêtements à base d'aluminium modifié par ZnO superhydrophobe sur substrat de cuivre

Des substrats de cuivre nettoyés ont été utilisés comme cathodes, et un morceau de substrat de graphite de même taille a été utilisé à plusieurs reprises comme anode. De même, le dépôt électrochimique a été réalisé avec le rapport molaire Al/SA de 0.33 et le temps de dépôt de 10 min avec la tension continue de 30 V et divers volumes d'addition de nanoparticules de ZnO.

3.2.4 Fabrication de revêtements superhydrophobes à base d'aluminium incorporés au Zn sur des substrats de cuivre, d'acier et d'aluminium

Des substrats de cuivre nettoyés ont été utilisés comme cathodes, et un morceau de substrat de graphite de même taille a été utilisé à plusieurs reprises comme anode. 0.01 M de nitrate de zinc ont été ajoutés dans le mélange d'isopropoxyde d'aluminium et d'acide stéarique avec avec différents teneurs en Zn, Des revêtements de stéarate d'aluminium (Zn-ALSA) incorporés au Zn ont été fabriqués sur des substrats de cuivre avec une tension continue de 30 V et divers temps de dépôt. Ensuite, des revêtements Zn-ALSA ont été déposés sur des substrats en acier et en alliage d'aluminium avec les conditions de dépôt optimales par le processus d'électrodéposition.

3.3 Caractérisation: mouillabilité, topographie, morphologie et microstructure, composition chimique, analyse de la corrosion

Mouillabilité de surface: La mouillabilité de surface des échantillons a été réalisée en mesurant les angles de contact statiques et dynamiques de 10 μ L de gouttes d'eau à l'aide d'un goniomètre à angle de contact de First Ten Angstrom à GRTB, Chicoutimi (Figure 3.2). La différence entre les angles de contact avançant et reculant fournit l'hystérésis de l'angle de contact. Les angles de contact avançant et reculant sont mesurés en maintenant l'aiguille stationnaire et en déplaçant légèrement l'échantillon dans une direction.

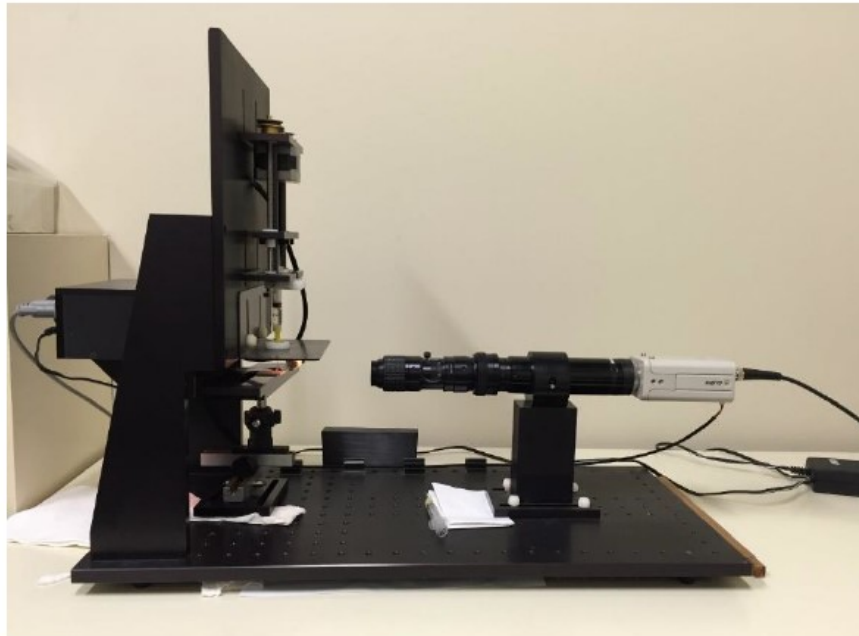


Figure 3.2 Photographie du goniomètre à angle de contact.

Topographie de surface: Les mesures de rugosité ont été effectuées sur le profilomètre de surface 3D MicroXAM-100 HR (Figure 3.3) à CURAL, Chicoutimi.

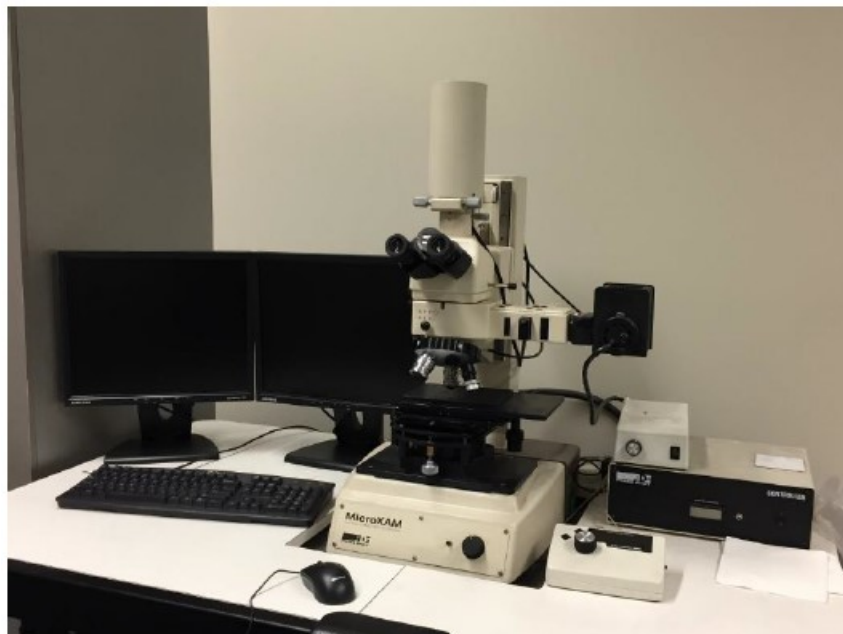


Figure 3.3 Photographie du profilomètre optique de surface 3D.

Morphologie de surface: Les analyses morphologiques et élémentaires des revêtements superhydrophobes préparés ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB, JEOL JSM-6480 LV) équipé de spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) présente en Figure 3.4.



Figure 3.4 Photographie du microscope électronique à balayage.

Composition chimique et structure: La composition chimique et la structure ont été



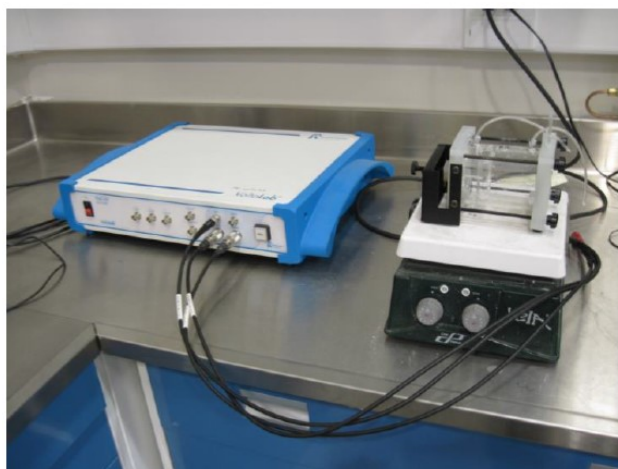
Figure 3.5 Photo de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

analysées par Réflectance Totale Atténuée , spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ATR, Agilent Technologies Cary 630 FTIR) ainsi que par diffraction des rayons X (XRD, D8 découvrir avec Cu K α longueur d'onde 0.154 nm) , comme représenté sur la Figure 3.5 et Figure 3.6 respectivement.



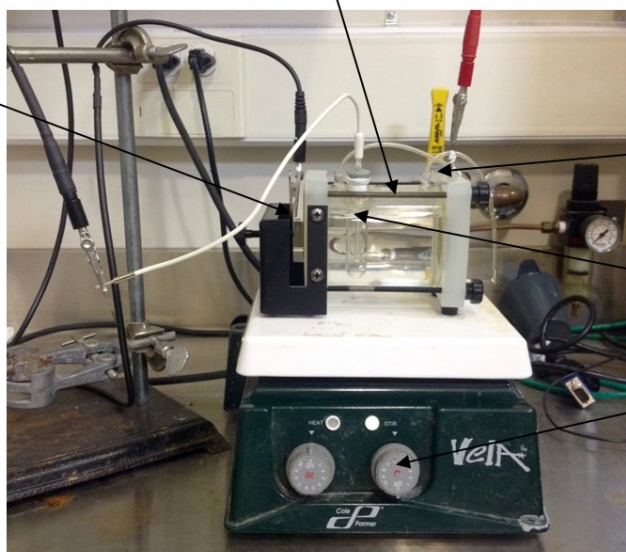
Figure 3.6 Photo du système de diffraction des rayons X.

Analyse de corrosion: Le comportement à la corrosion de ces échantillons a été étudié par des expériences électrochimiques incluant le potentiel de circuit ouvert (OCP), spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et polarisation potentiodynamique dans une solution de NaCl à 3.5 wt% (pH naturel 5.9). Des expériences électrochimiques ont été réalisées sur un potentiostat PGZ100 et une cellule plane 300 cm³ de -EG & G PAR (London Scientific, London, ON, Canada), équipé d'un système standard à trois électrodes avec une électrode de référence Ag/AgCl, un maillage en platine comme contre-électrode, et l'échantillon en tant qu'électrode de travail à température ambiante (figure 3.7).



NaCl solution

Sample as
work electrode



Auxiliary electrode

Reference electrode
Ag/AgCl

Button for
controlling the
speed of the
magnetized bar

Figure 3.7 Photographies du système de corrosion.

Chapitre 4: Synthèse des revêtements à base d'aluminium sur des substrats de cuivre à partir d'isopropoxyde d'aluminium par électrodéposition

4.1 Introduction

L'excellente résistance à la corrosion et les propriétés physicochimiques font de l'aluminium un matériau largement utilisable dans les applications de l'industrie aérospatiale, optique et automobile. Plusieurs méthodes sont maintenant disponibles pour obtenir des revêtements d'aluminium, tels que le revêtement par projection thermique, le dépôt en phase vapeur physique ou chimique, le trempage à chaud et le dépôt électrochimique [72]. Par rapport à d'autres procédures de dépôt physique, le procédé d'électrodéposition fonctionne à une température sensiblement basse et offre ainsi de nombreux avantages tels que le faible coût, l'opération simple, la distribution d'épaisseur uniforme, et même un meilleur contrôle de la microstructure des couches déposées. Les revêtements à base d'aluminium électrodéposés ont également une pureté supérieure et une porosité inférieure, ce qui conduit à une bonne protection contre la corrosion. Une étude a montré que des dépôts d'aluminium peuvent être obtenus à partir de liquides ioniques à base de AlCl_3 [73]. Il a été rapporté qu'une méthode d'électrodéposition en une étape a été modifiée par d'autres chercheurs en incorporant un sel inorganique contenant des ions métalliques tels que Ni^{2+} , Mn^{2+} , dans le bain d'acide organique pour fabriquer des surfaces de métal et d'alliage superhydrophobes. Cependant, le processus d'électrodéposition avec l'ion Al^{3+} de l'isopropoxyde d'aluminium pour fabriquer un revêtement à base d'aluminium pour protéger contre la corrosion les surfaces des métaux et des alliages n'a pas été étudié, ainsi dans la présente étude, un procédé d'électrodéposition en une étape a été appliqué

pour fabriquer un revêtement à base d'aluminium sur cuivre en immergeant le substrat de cuivre dans un mélange de solution d'isopropoxyde d'aluminium et d'éthanol.

4.2 Méthodologie

Deux substrats de cuivre nettoyés ont été utilisés comme cathode et anode. Le dépôt électrochimique a été effectué à température ambiante sous tension continue de 30 V et avec un temps de dépôt de 10 min. La solution d'électrolyte était composée du mélange de 30 ml d'isopropoxyde d'aluminium (0.02 M) et de 30 ml d'éthanol.

La morphologie, l'analyse élémentaire, la composition chimique ainsi que la mouillabilité superficielle des substrats modifiés en aluminium cathodique ont été caractérisées. Le comportement à la corrosion de l'échantillon revêtu d'isopropoxyde d'aluminium a été réalisé par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et des expériences de polarisation. Les mesures d'EIS ont été effectuées sur la gamme de fréquence de 100 kHz à 10 MHz avec une amplitude de signal sinusoïdale de 10 mV par rapport à la valeur OCP stable. L'OCP a été surveillé environ 10 h avant d'effectuer l'EIS. Les courbes de polarisation ont été scannées de -250 mV à 1000 mV par rapport à l'OCP. L'impédance Z du système est composée d'une résistance réelle et d'une résistance imaginaire, donnée par l'équation suivante, $Z = Z' + j Z''$. Le module de l'impédance $|Z|$ et l'angle de phase φ sont définis comme

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (4.1)$$

$$\varphi = \arctan\left(\frac{|Z''|}{Z'}\right) \quad (4.2)$$

où $j = \sqrt{-1}$. Le logiciel Zview 3.1 a été utilisé pour simuler le processus d'impédance électrochimique après l'étude de corrosion en créant le circuit équivalent électrique.

4.3 Analyse des résultats

4.3.1 Analyse microscopique

Les images MEB du cuivre nu et de la surface de cuivre modifiée provenant uniquement de l'isopropoxyde d'aluminium sont dans la figure 4.1. Dans la figure 4.1 (c), les blocs surélevés appartiennent à l'oxyde d'aluminium ou à l'hydroxyde d'aluminium qui peut être confirmé par le résultat EDS en observant l'existence des atomes O et Al, la formation des fissures dans le revêtement peut en raison de la température élevée du traitement thermique pour le séchage. Une autre explication peut être la réduction de la contrainte d'adhérence du dépôt à base d'aluminium sur le substrat de cuivre, en raison de la formation d'oxyde d'aluminium et de composé d'hydroxyde d'aluminium sur la surface de cuivre cathodique, en remplaçant le produit de composé organique à partir

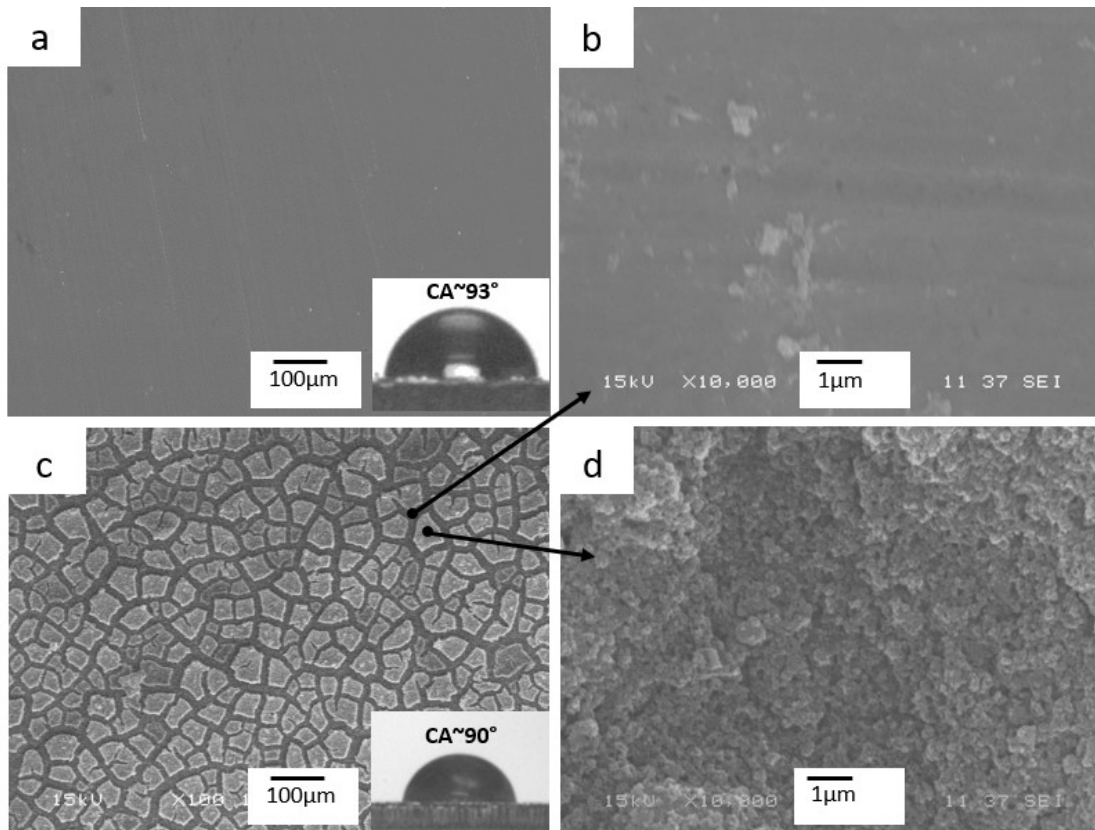


Figure 4.1 Images MEB du substrat de cuivre nettoyé (a), de l'électrode de cuivre cathodique après l'application de la tension continue dans la solution d'isopropoxyde d'aluminium (c). (b) et (d) sont les images grossies des deux points jaunes de (c). Les encarts dans (a) et (c) montrent les images d'une goutte d'eau placée sur les surfaces respectives.

d'isopropylate d'aluminium qui a une contrainte d'adhérence relativement élevée sur la surface de cuivre. On peut voir à partir des images de (b) et (d), la partie prédominante du revêtement est constituée par la structure micro-dense dense (peut-être de l'oxyde d'aluminium ou de l'hydroxyde d'aluminium) sur le substrat de cuivre, tandis que la partie concave du revêtement est principalement le substrat de cuivre, ce qui peut être prouvé par les résultats EDS dans la figure 4.2 (b).

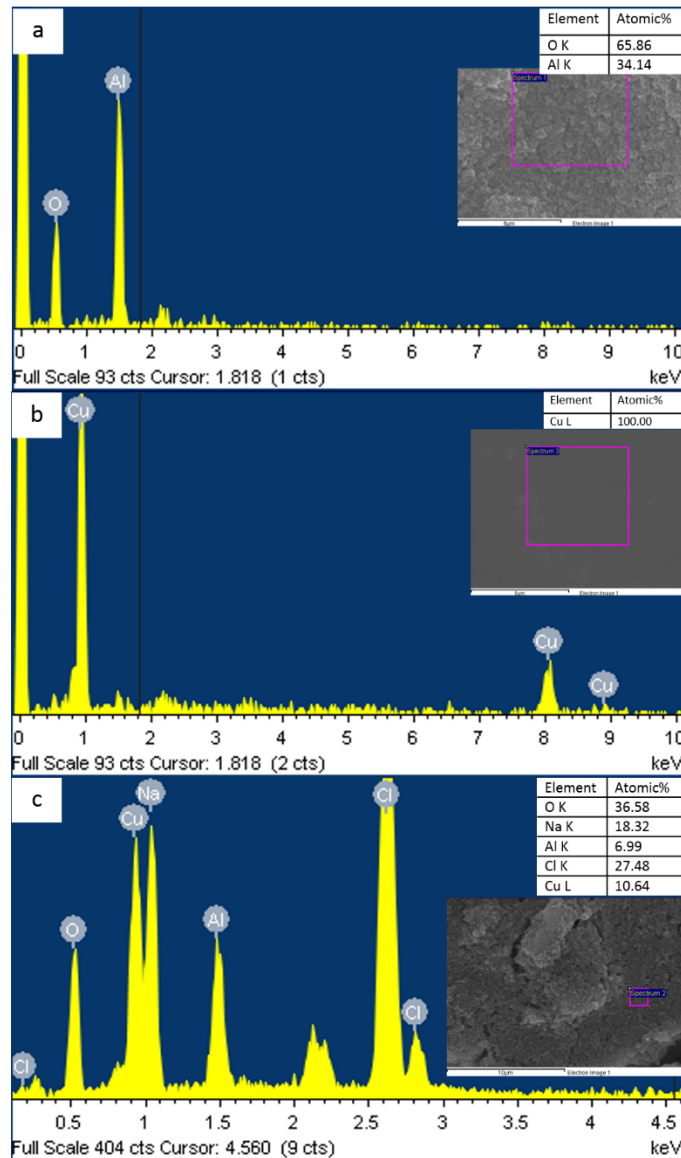


Figure 4.2 Spectres EDS des zones sur le revêtement à base d'aluminium déposé sur le substrat de cuivre: (a) la partie prédominante, (b) la partie concave et la place après la corrosion (b). Les inserts sont les morphologies et les tables des pourcentages atomiques des surfaces respectives.

4.3.2 confirmation de la déposition

Pour confirmer la composition chimique du substrat de cuivre modifié, l'analyse EDS a été effectuée avant et après le test de corrosion, comme indiqué dans la figure 4.2. Le test de corrosion a été réalisé pour observer la propriété anticorrosion du revêtement. Seuls les atomes d'oxygène et d'aluminium ont été observés sur la surface de cuivre modifiée avant le test de corrosion, les pourcentages sont 65.86 et 34.14%, qui confirme l'existence d'oxyde d'aluminium ou d'hydroxyde d'aluminium, comme indiqué dans la figure 4.2 (a). A partir des spectres EDS de surface de cuivre modifiée après essai de corrosion, la figure 4.2 (c), on peut voir que la morphologie de la surface a changé. Alors que les atomes O, Na, Al, Cl et Cu ont été observés, les pourcentages de ces atomes sont 36.58, 18.32, 6.99, 27.48 et 10.64%. L'observation de l'atome Na et Cl confirme la réaction entre la solution d'électrolyte de NaCl et le substrat modifié. L'observation de Cu montre que le revêtement d'oxyde d'aluminium était partiellement corrodé. La réduction des pourcentages atomiques de Al et O le prouve également.

4.3.3 Rugosité de surface et mouillabilité

L'information de rugosité de surface a été obtenue par l'analyse du profilomètre de surface, comme indiqué dans la figure 4.3. A partir de l'image 3D du revêtement à base d'aluminium déposé électrolytiquement sur le substrat de cuivre, on peut voir la cohérence entre la rugosité de surface et les informations de morphologie obtenues à partir de MEB. Par rapport à la morphologie du substrat de cuivre dans la figure 4.3 (a), la surface du substrat a été rendue rugueuse après la modification de l'électrodéposition d'isopropoxyde d'aluminium lorsque la rugosité a augmenté de 0.2 μm à 4.3 μm .

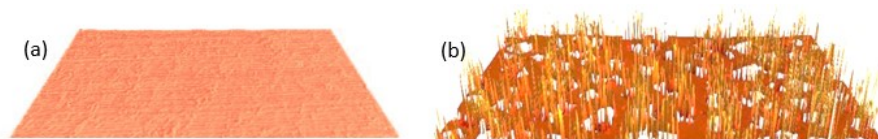


Figure 4.3 Images 3D du substrat de cuivre (a) et du revêtement à base d'aluminium déposé électrolytiquement (b) à partir de l'isopropoxyde d'aluminium sur le substrat de cuivre.

Dans la figure 4.4 (a), on peut trouver l'angle de contact de l'eau du revêtement à base d'aluminium déposé à partir de l'isopropylate d'aluminium est de 90° , par rapport au substrat de cuivre (93°), la diminution de l'angle de contact avec l'eau signifie la plus grande mouillabilité de la surface modifiée par l'isopropoxyde d'aluminium. L'hystérésis de l'angle de contact montre également une valeur relativement élevée de 6.5° dans la figure 4.4 (b). L'angle de contact de l'eau de la surface modifiée après étude de corrosion est de 45° dans la figure 4.4 (c), ce qui confirme que la mouillabilité de la surface modifiée a été augmentée parce que le matériau de revêtement sur la surface de cuivre a été corrodé, ce qui indique également les réactions de corrosion qui se sont produites sur l'interface de l'électrolyte et la surface de cuivre modifiée. Les réactions de corrosion rendent la surface de cuivre modifiée facile à mettre en contact avec l'eau en fournissant une grande surface de contact sur la surface corrodée.

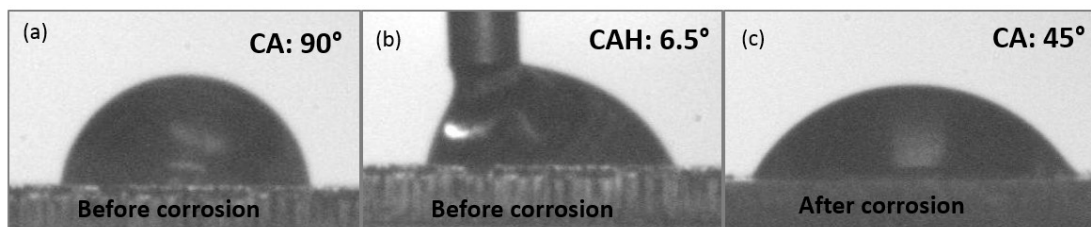


Figure 4.4 Photographies des gouttes d'eau avec l'angle de contact de l'eau (a) ainsi que l'hystérésis (b) de la surface de cuivre modifiée déposée par l'isopropoxyde d'aluminium avant le test de corrosion et l'angle de contact de l'eau après le test de corrosion (c).

4.3.4 Composition chimique

L'analyse FTIR est montrée dans la figure 4.5. Le large pic du spectre de la poudre d'isopropoxyde d'aluminium à environ 3350 cm^{-1} peut être affecté au mode vibrationnel O-H à partir de l'eau absorbée dans l'air ou à partir de l'hydroxyde d'aluminium déposé sur le substrat. Dans la figure 4.5 (2), on peut voir que les trois pics forts autour de 2970 cm^{-1} , 2933 cm^{-1} et 2877 cm^{-1} appartiennent à l'étirement asymétrique de $-\text{CH}_3$ et à l'étirement symétrique et asymétrique des vibrations $-\text{CH}_2$, en correspondant à la structure moléculaire

de l'isopropoxyde d'aluminium avec trois $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ à la fin de l'atome Al. Ces pics impliquent les composants à faible énergie de surface des groupes aliphatiques de la poudre d'AlOx. Au contraire, ces trois pics ne sont pas représentés dans le spectre du revêtement à base d'aluminium déposé électrochimiquement à partir d'isopropylate d'aluminium (figure 4.5 (1)), une explication possible peut être qu'il n'y avait pas de dépôt contenant le groupe alkyle sur la cathode, au lieu de cela, le pic de $-\text{OH}$ est devenu plus large dans le spectre du revêtement à base d'aluminium indiquant l'augmentation de $-\text{OH}$ qui a confirmé la formation d'hydroxyde d'aluminium. Le pic à 1645 cm^{-1} dans le spectre de revêtement à base d'aluminium indique l'augmentation des groupes contenant de l'oxygène comme Al-O and Al-OH. Dans les spectres de poudre d'AlOx, la présence du pic à 1466 cm^{-1} avec deux pics très faibles à environ 1377 cm^{-1} et 1304 cm^{-1} peut être lié aux modes de cisaillement (δ_{CH})- CH_2 ainsi qu'à la flexion asymétrique et symétrique (δ_{CH})- CH_3 . Le petit pic à environ 480 cm^{-1} est attribué à la vibration Al-O. Les petits sommets au tour 1500 cm^{-1} sont liés à la liaison d'AlOx, le pic principal à environ 500 cm^{-1} est attribué à la formation de la liaison Al-O.

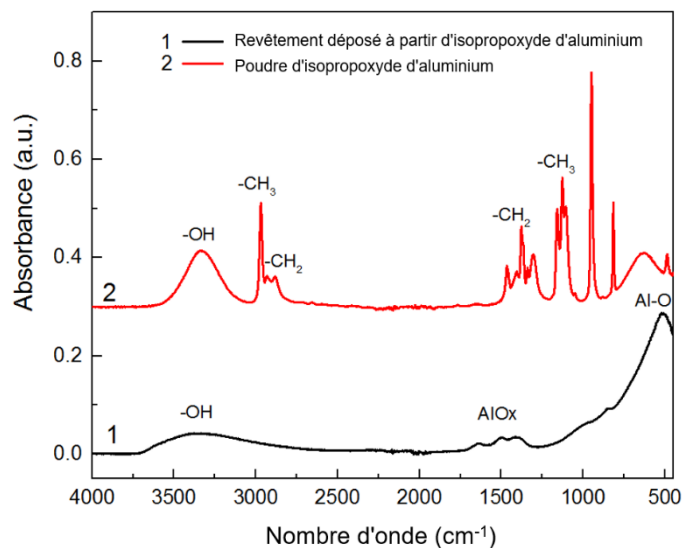


Figure 4.5 Spectre FTIR de revêtement déposé à partir d'isopropoxyde d'aluminium (AlOx) sur le substrat de cuivre (1) et de la poudre d'AlOx (2).

4.3.5 Diagrammes de diffraction des rayons X

L'analyse XRD a été réalisée pour étudier la composition du revêtement à base d'aluminium déposé à partir d'isopropoxyde d'aluminium à partir du respect de la structure cristalline. Par rapport aux diagrammes XRD de l'oxyde d'aluminium et de l'hydroxyde d'aluminium dans la figure 4.6 (c) et figure 4.6 (d), pas de certains plans cristallins ont été observés dans le modèle XRD du revêtement déposé sur le substrat de cuivre dans la figure 4.6 (a) sauf le petit pic à 11.34° , ce qui signifie qu'aucune structure cristalline ne peut être détectée du revêtement à base d'aluminium sur le substrat de cuivre. Cependant, dans le modèle XRD de la poudre d'isopropoxyde d'aluminium, ces pics à 9.1° , 10° , 11.4° , 15.89° et 20.86° ont été observés au faible degré de 2 θ .

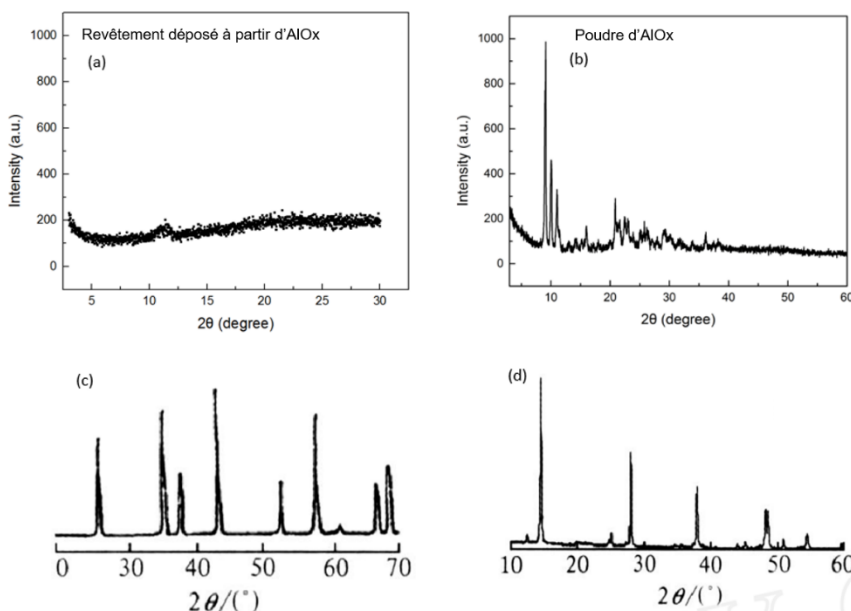


Figure 4.6 Les diagrammes XRD du revêtement déposé à partir d'isopropoxyde d'aluminium sur le substrat de cuivre (a), la poudre d'isopropoxyde d'aluminium (b), l'oxyde d'aluminium référencé (c) et l'hydroxyde d'aluminium référencé (d).

4.3.6 Études de corrosion

EIS a été utilisé pour évaluer la résistance à la corrosion du substrat de cuivre et le revêtement à base d'aluminium déposé électrolytiquement sur un substrat en cuivre. Les données EIS ont été obtenues après immersion dans une solution de NaCl à 3.5 wt. %

pendant environ 10 h. Le spectre EIS du substrat de cuivre nettoyé dans la parcelle de Nyquist contenant un demi-cercle. Pour le spectre EIS du tracé de Nyquist, le diamètre du demi-cercle représente la résistance de transfert de charge (R_{ct}). On peut voir à partir de la courbe 1 dans la figure 4.7, le R_{ct} du substrat de cuivre nettoyé est à propos de $5 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, tandis que pour le revêtement à base d'aluminium, R_{ct} réduit à $1.5 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, l'angle de contact de l'eau réduit de 93° à 90° comme représenté sur la figure 4.7(2). Une explication peut être la formation du dépôt d'oxyde d'aluminium hydrophile et d'hydroxyde d'aluminium. Cependant, la réduction de la résistance de transfert de charge signifie la réduction de la propriété anti-corrosion, un revêtement à base d'aluminium déposé à partir d'isopropoxyde d'aluminium seulement n'est pas capable de fournir une protection anticorrosion aux substrats de cuivre. Il est nécessaire d'étudier l'augmentation de l'hydrophobicité de la surface du cuivre en modifiant l'électrolyte et en fabriquant des revêtements à base d'aluminium superhydrophobe, puisque les revêtements superhydrophobes sont des revêtements hautement résistants à la corrosion. Ensuite, nous avons tenté de fabriquer un revêtement à base d'aluminium superhydrophobe sur un substrat en cuivre avec la solution éthanolique d'un mélange d'acide stéarique et

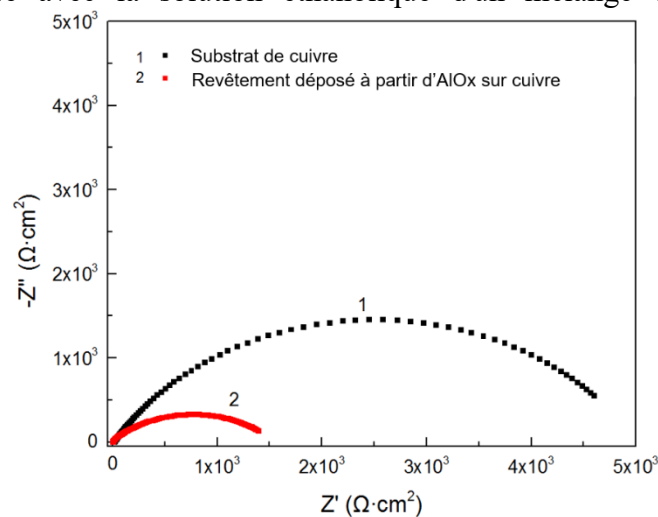


Figure 4.7 Parcelles Nyquist du substrat de cuivre nettoyé et revêtement déposé à partir d'AlOx sur le substrat de cuivre.

d'isopropoxyde d'aluminium pour résoudre ce problème.

L'étude de polarisation fournit la densité de courant de corrosion, le potentiel de corrosion et le taux de corrosion, la résistance de polarisation obtenu par l'ajustement Tafel selon l'équation Stern-Geary:

$$R_p = \beta_a \beta_c / (2.3 I_{corr} (\beta_a + \beta_c)) \quad (4.3)$$

Dans l'étude de Ying, la densité de courant de corrosion du substrat de cuivre (I_{corr}) est 10^{-5} A/cm^2 , le potentiel de corrosion est -0.19 V et la résistance de polarisation (R_p) est $1 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Alors que dans notre étude de corrosion, la densité de courant de corrosion du revêtement sur la surface de cuivre est 10^{-4} A/cm^2 , le potentiel de corrosion est -0.19 V et la résistance de polarisation calculée à partir de la courbe de Tafel est également à propos de $1 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, comme représenté dans la figure 4.8. L'augmentation de la résistance de polarisation et du potentiel de corrosion ainsi que la diminution de la densité de courant de corrosion démontrent de meilleures propriétés anticorrosion, cependant, ici, la densité de courant de corrosion a été augmentée, ce qui indique une protection contre la corrosion négative de ce revêtement.

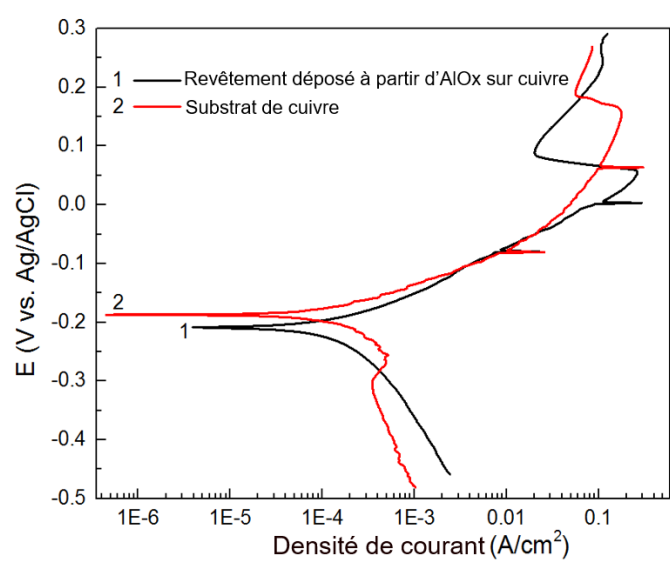


Figure 4.8 Courbes de polarisation du revêtement à base d'aluminium à partir d'isopropoxyde d'aluminium sur un substrat de cuivre (1) et de substrat de cuivre nettoyé (2).

4.4 Conclusions

Le revêtement préparé par électrodéposition utilisant uniquement de l'isopropoxyde d'aluminium (AlOx) a une structure uniforme mais avec des fissures sur la surface. Il convient de mentionner que le revêtement préparé avec uniquement de l'isopropoxyde d'aluminium s'est révélé non superhydrophobe et qu'il n'était pas capable de protéger le substrat de cuivre contre la corrosion.

Chapitre 5: Synthèse et caractérisation du revêtement de stéarate d'aluminium superhydrophobe sur cuivre par électrodéposition

5.1 Introduction

Les surfaces superhydrophobes ont un angle de contact avec l'eau supérieur à 150° . La propriété de non-mouillabilité bénéficie de la micro-morphologie et de la faible énergie de surface des surfaces superhydrophobes, qui peut piéger l'air dans l'espace entre les caractéristiques rugueuses sur l'interface entre la goutte d'eau et les surfaces superhydrophobes. Les surfaces superhydrophobes ont suscité beaucoup d'intérêt dans les domaines de la recherche fondamentale et des applications industrielles selon les propriétés anticorrosion et anti-givrage supérieures. Dans cette étude, l'électrodéposition a été utilisée pour fabriquer des revêtements superhydrophobes car ce procédé est écologique.

On a signalé que les revêtements organiques superhydrophobes à base d'aluminium ont la capacité de protéger la corrosion de l'acier revêtu de zinc [74]. Normalement, les revêtements organiques sont largement utilisés pour protéger les matériaux métalliques, car de tels revêtements fournissent la barrière et la protection active au substrat métallique principalement à travers le liant organique et les pigments ou charges inorganiques. Normalement, les revêtements organiques sont largement utilisés pour protéger les matériaux métalliques, car de tels revêtements fournissent la barrière et la protection active au substrat métallique principalement à travers le liant organique et les pigments inorganiques. Ces matériaux sont souvent combinés avec un ou plusieurs cations comme le zinc, le calcium, l'aluminium, le magnésium. Inspiré par ces recherches, le revêtement de stéarate d'aluminium superhydrophobe a été fabriqué sur substrat de cuivre par

électrodéposition à l'aide d'isopropoxyde d'aluminium et d'acide stéarique.

La fabrication de revêtements superhydrophobes nécessite un très bon contrôle des paramètres d'électrodéposition. Dans ce projet, la méthode d'électrodéposition a de nombreux paramètres expérimentaux tels que le temps de revêtement, le potentiel appliqué et le rapport molaire de l'isopropoxyde d'aluminium et de l'acide stéarique, en abrégé Al/SA. Ces conditions de dépôt ont été optimisées par les caractérisations des revêtements préparés. Des études d'EIS et de polarisation ont également été réalisées pour analyser la propriété anticorrosion du revêtement de stéarate d'aluminium déposé sur un substrat de cuivre.

5.2 Méthodologie

Deux substrats de cuivre nettoyés ont été utilisés comme cathode et anode. Le dépôt électrochimique a été effectué à température ambiante, la première série d'échantillons a été fabriquée avec le rapport molaire Al/SA de 0.33 sous tension continue de 30 V et avec un temps de revêtement de 2, 5, 10, 20, 40 min; la deuxième série d'échantillons a été préparée au rapport molaire Al/SA de 0,33 et un temps de revêtement de 10 min sous une tension continue de 0, 5, 10, 30, 40 V; la troisième série d'échantillons a été fabriquée au rapport molaire Al/SA de 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.33, 0.4 et 0.5 sous la tension continue de 30 V et avec un temps de revêtement de 10 min. La solution d'électrolyte était composée du mélange d'isopropoxyde d'aluminium 0.02 M et d'acide stéarique éthanolique avec le contrôle d'un rapport molaire différent de Al/SA. Après le dépôt, les substrats ont été soigneusement retirés de l'électrolyte et séchés sur la plaque chaude à 70 °C.

La morphologie, l'analyse élémentaire, la composition chimique ainsi que la mouillabilité superficielle des substrats cathodique ont été caractérisées. Le comportement à la corrosion des échantillons revêtus a été réalisé par spectroscopie d'impédance

électrochimique (EIS) et des expériences de polarisation.

5.3 Analyse des résultats

Les conditions de préparation telles que le temps de dépôt, la tension appliquée ainsi que le rapport molaire de l'électrolyte ont été optimisés pour fabriquer les revêtements de stéarate d'aluminium (AlSA) superhydrophobe sur le substrat de cuivre avec des propriétés supérieures. Ainsi, l'effet de chaque paramètre de dépôt a été discuté. De plus, les performances anticorrosion des revêtements d'AlSA optimaux préparés sur acier et aluminium ont été analysées.

5.3.1 Effet du temps de dépôt sur les propriétés du revêtement d'AlSA sur cuivre

5.3.1.1 Effet du temps de dépôt sur la morphologie

L'évolution morphologique des surfaces des revêtements d'AlSA électrodéposées à un rapport molaire de 0.33 sous la tension continue de 30 V avec différents temps de revêtement (2, 5, 10, 20, 40 min) est clairement montrée par les images MEB. Comme représenté sur la figure 5.1 (a) et (b), lorsque le temps de dépôt est aussi court que 2 ou 5 min, la microstructure avec la taille croissante a commencé à se former sur les surfaces de cuivre superhydrophobes avec l'angle de contact de l'eau des surfaces augmenté de 153° à 158° , et les diamètres des particules sont d'environ $5\sim 10\ \mu\text{m}$. Quand le temps de revêtement est de 10 min (figure 5.1 (c)), cette structure homogène sur la surface superhydrophobe améliore les propriétés d'élimination de l'eau avec l'angle de contact de l'eau de 161° , qui est confirmé pour se composer de C, O, Al et Cu, le pourcentage atomique sont montrés dans la figure 5.2 (b), aussi, le pic du pourcentage atomique de l'atome O est à quand le temps de dépôt est de 10 min. Lorsque le temps d'électrodéposition a augmenté à 20 et 40 min comme indiqué dans la figure 5.1 (d) et (e), les fissures deviennent plus grandes et l'hydrofugation diminue avec l'angle de contact de l'eau de 156° à 150° . On peut voir de la

figure 5.2 (a), le pourcentage atomique de l'atome Al augmente avec le temps de dépôt.

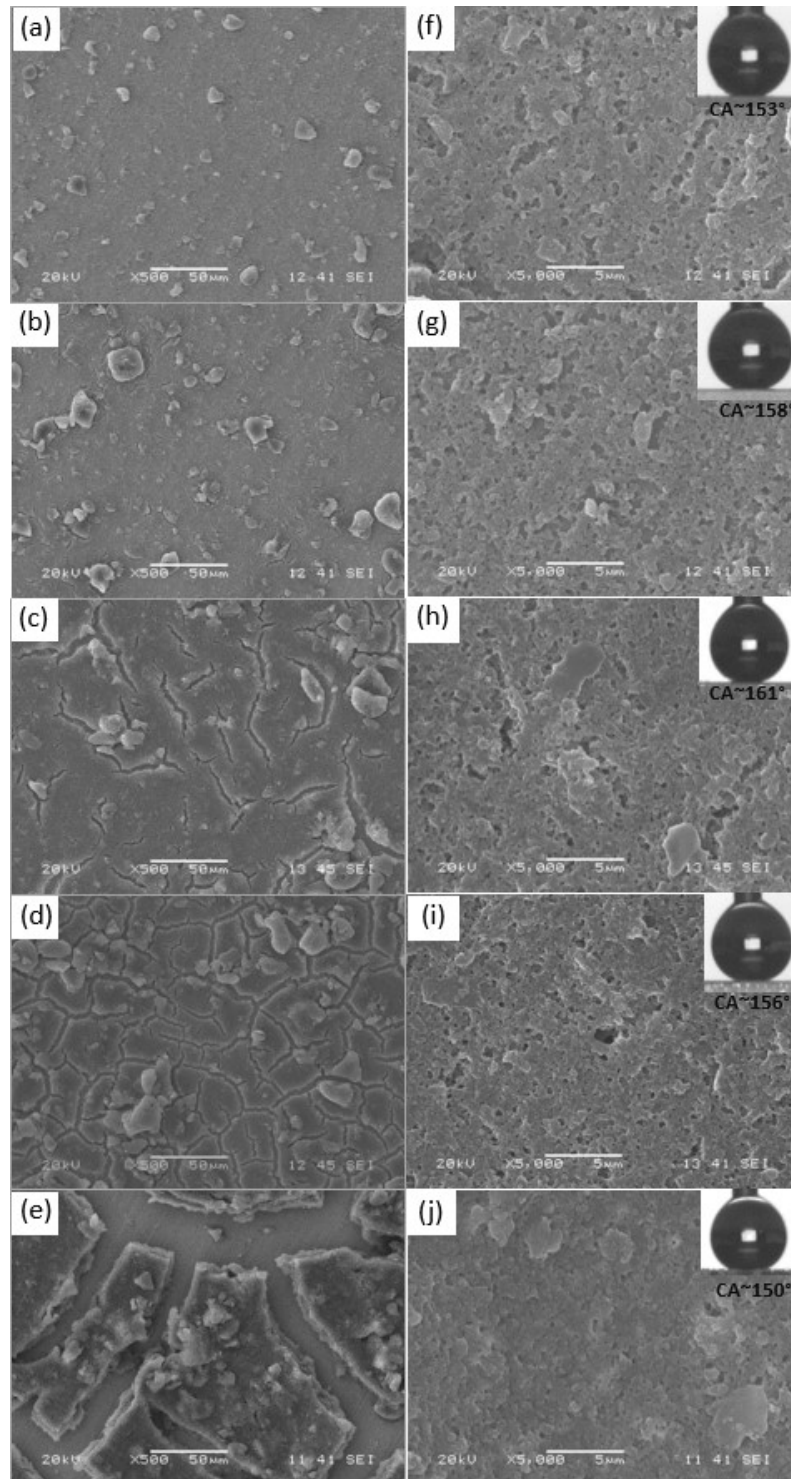


Figure 5.1 Images MEB des surfaces de cuivre cathodiques modifiées superhydrophobes électrodéposées à l'électrolyte Al/SA sous la tension continue de 30 V pour différents temps d'électrodéposition (a) 2 min; (b) 5 min; (c) 10 min; (d) 20 min; (e) 40 min. Images MEB à fort grossissement (f), (g), (h), (i), (j) correspondant aux images MEB gauches. Les encarts des images d'eau tombent sur les surfaces modifiées.

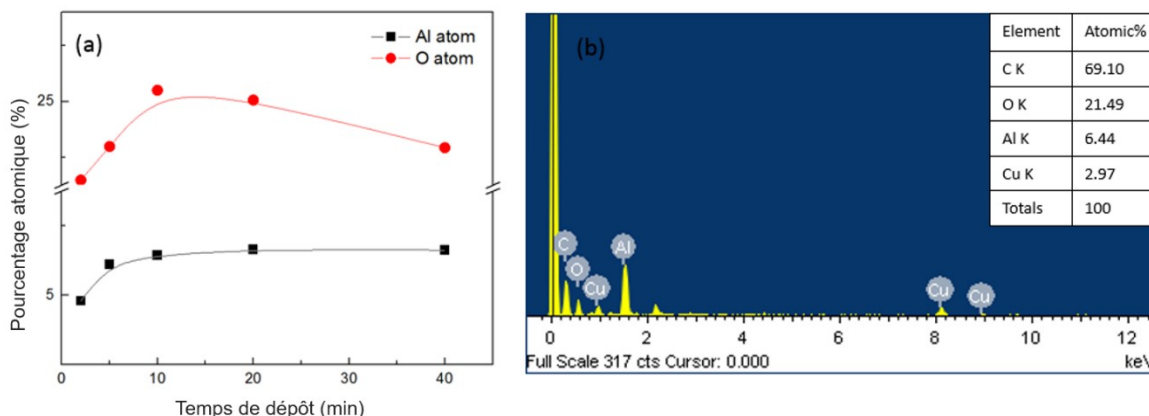


Figure 5.2 (a) Variation du pourcentage atomique d'atome d'Al et O avec le temps de dépôt par analyse EDS. Le spectre EDS (b) de l'échantillon superhydrophobe préparé avec le rapport molaire de la solution Al/SA est de 0.33 et la tension continue est de 30 V pendant 10 min. L'insert de (b) est le pourcentage atomique de l'atome C, O, Al et Cu. L'encart de (a) est l'image MEB de l'échantillon correspondant.

5.3.1.2 Effet du temps de dépôt sur la mouillabilité

Les caractéristiques de mouillage de ces surfaces ont été analysées en mesurant l'angle de contact de l'eau et l'hystérésis de l'angle de contact des surfaces superhydrophobes préparées avec différents temps de dépôt, comme indiqué dans la figure 5.3 (a-c). l'angle de contact est, en partie, augmenté en raison de la rugosité, ce qui augmente le piégeage de l'air comme indiqué par l'équation de Cassie-Baxter [75]. Ces graphiques montrent que l'angle de contact avec l'eau augmente avec l'augmentation de la rugosité de surface jusqu'à ce que la rugosité soit de 3 μm . Lorsque le temps de dépôt augmente à 10 min, la rugosité augmente encore du fait de l'augmentation de l'épaisseur du revêtement sur la surface de cuivre, alors qu'il n'a plus d'incidence sur l'angle de contact. Dans le même temps, l'angle de contact hystérésis a un angle de contact le plus bas de 1°, qui exprime la même tendance à la mouillabilité par rapport à l'angle de contact. L'angle de contact commence à diminuer à cause des fissures qui commencent à se former sur la surface modifiée, ce qui peut être déduit de la structure morphologique des diverses surfaces modifiées. Cependant, même l'angle de contact diminue lorsque le temps de revêtement augmente, ces surfaces

fabriquées au temps de revêtement entre 5 min et 40 min posent toujours la bonne superhydrophobie. On peut également déduire que l'échantillon fabriqué avec un temps de dépôt de 10 min a la superhydrophobie optimale, ce qui signifie que le temps de dépôt de 10 min est la condition optimale pour la fabrication des revêtements de stéarate d'aluminium lorsque le rapport molaire Al/SA est 0.33 et la tension DC est de 30V. De plus, l'augmentation de la rugosité de surface peut également entraîner l'augmentation de I_{corr} et R_p [70].

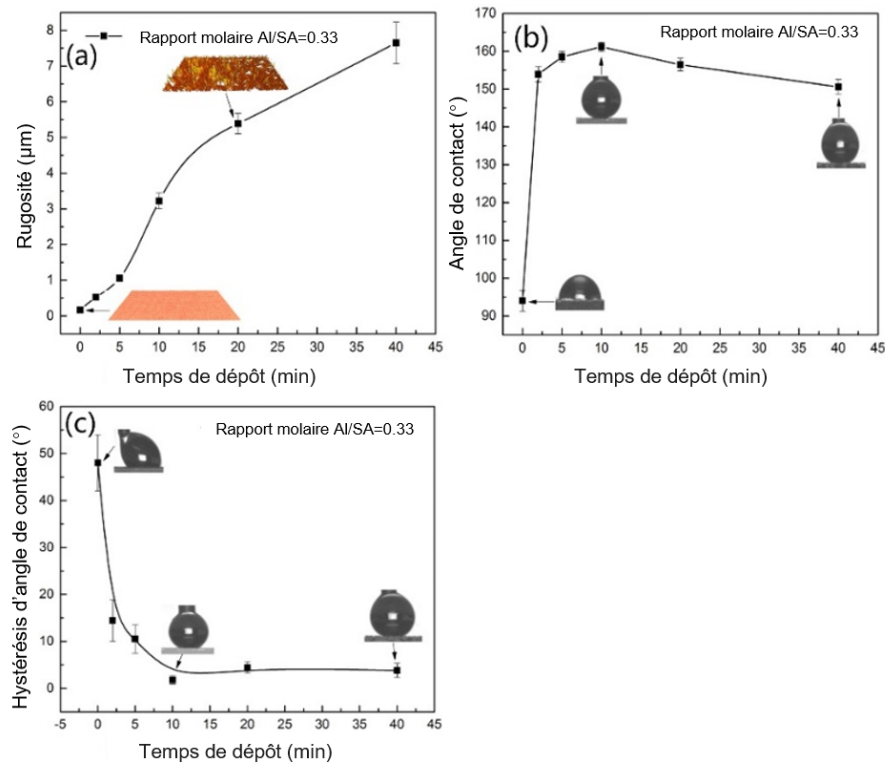


Figure 5.3 Variation de la rugosité de surface (a), de l'angle de contact de l'eau (b) et de l'hystérésis de l'angle de contact (c) avec le temps de dépôt au rapport molaire de 0.33 et la tension continue de 30 V. Les images en encart de (a) montre la morphologie des surfaces. Les images encadrées de (b) et (c) montrent la forme de la goutte d'eau sur les surfaces respectives.

5.3.1.3 Effet du temps de dépôt sur la composition chimique

La composition chimique des revêtements de stéarate d'aluminium superhydrophobe fabriqués à divers temps de dépôt a été étudiée par l'analyse de FTIR. Les diagrammes FTIR des surfaces superhydrophobes déposées au rapport molaire Al/SA de 0.33 sous 30

V pendant 2, 5, 10, 20, 40 min sont montrées dans la figure 5.4. Le faible pic autour 3500 cm^{-1} peut être le mode vibrationnel de O-H. Les pics pointus près 2953 cm^{-1} , 2916 cm^{-1} et 2849 cm^{-1} sont attribués aux vibrations de $-\text{CH}_3$ et $-\text{CH}_2$, ce qui implique les composants à faible énergie de surface des groupes aliphatiques à longue chaîne sur les revêtements déposés. Dans la région basse fréquence, il est bien connu que le groupe carboxyle (COO) apparaît à 1700 cm^{-1} , tandis que la liaison avec COO-Al peut conduire à un changement de 1700 cm^{-1} à 1561 cm^{-1} . De plus, la présence du petit pic à 1445 cm^{-1} avec deux pics très faibles à environ 1421 cm^{-1} et 1322 cm^{-1} peut être lié aux modes de cisaillement (δCH)- CH_2 ainsi qu'à la flexion asymétrique et symétrique (δCH)- CH_3 , respectivement. L'absorbance de δCH des chaînes longues - $(\text{CH}_2)_n$ - ($n \geq 4$) à 720 cm^{-1} est présente dans tous les spectres. Alors que le pic d'environ 533 cm^{-1} dans la région de très basse fréquence est attribuée au lien Al-O.

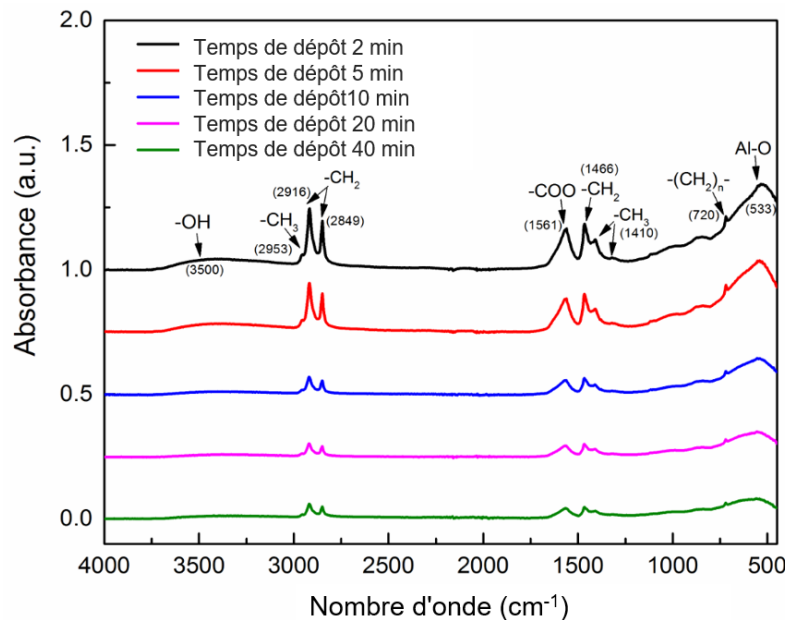


Figure 5.4 Spectre FTIR des surfaces superhydrophobes déposées à partir d'isopropoxyde d'aluminium et d'acide stéarique avec un rapport molaire Al/SA de 0.33 sous la tension continue de 30 V avec divers temps de revêtement de 2, 5, 10, 20 et 40 min.

5.3.2 Effet de la tension appliquée sur les propriétés du revêtement d'AlSA sur cuivre

Les caractéristiques de mouillage de ces surfaces ont été analysées en mesurant l'angle

de contact de l'eau et l'hystérésis des surfaces superhydrophobes préparées avec le temps de dépôt de 10 min, le rapport molaire Al/SA de 0.33 et diverses tensions appliquées de 0 V, 5 V, 10 V, 20 V et 30 V. On peut voir à partir de la figure 5.5 (a) que le revêtement de stéarate d'aluminium le plus superhydrophobe était le revêtement préparé lorsque la tension continue appliquée était de 30 V fournissant l'angle de contact de l'eau maximum de 161°. Cependant, l'hystérésis de l'angle de contact minimum de ces revêtements de stéarate d'aluminium a été trouvée lorsque la tension appliquée était de 25 V avec l'angle de contact de l'hystérésis de 1.2° (figure 5.5 (b)), l'angle de contact de l'hystérésis du revêtement préparé à la tension continue appliquée de 30 V est de 1.7°, qui est également très petit qui peut fournir une bonne superhydrophobie pour le substrat de cuivre.

Figure 5.5 (c) montre que la rugosité de surface augmente avec l'augmentation de la tension continue appliquée jusqu'à ce que la tension soit de 30 V. Une explication possible peut être que la tension croissante entraîne une augmentation de la force du champ électrique dans la solution d'électrolyte, ce qui contribue à forcer les matériaux à réaction électrochimique à se déposer sur la cathode. Cependant, lorsque la tension atteint 30 V, cette force de champ électrique n'est plus longtemps un facteur principal pour la rugosité de surface. Lorsque la tension appliquée est de 40 V, on peut observer qu'un certain

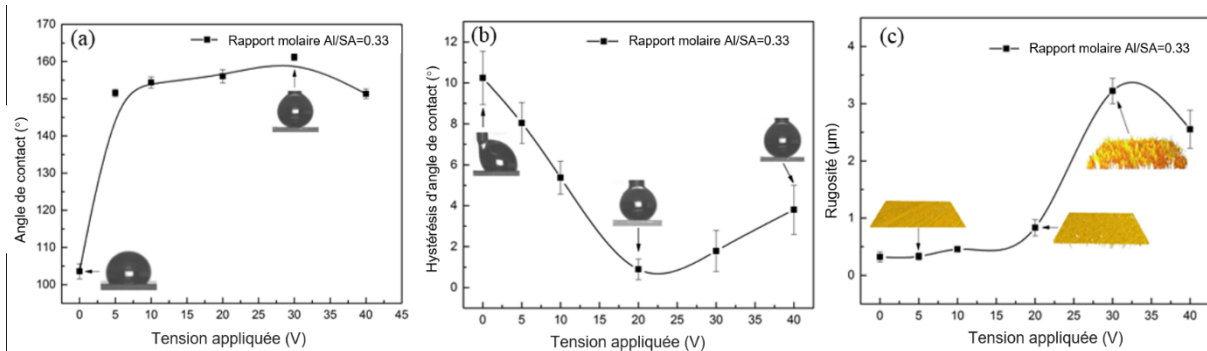


Figure 5.5 (a) La variation de l'angle de contact, (b) l'hystérésis de l'angle de contact et (c) la variation de la rugosité de surface avec la tension de revêtement au rapport molaire Al/SA de 0.33 et le temps de dépôt de 10 min.

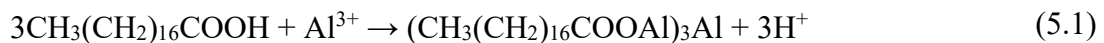
matériau de revêtement externe a commencé à tomber de la cathode dans la dernière étape du processus d'électrodéposition, ce qui explique la diminution de la rugosité de surface comme indiqué dans la figure 5.5 (c).

5.3.3 Effet du rapport molaire Al/SA sur les propriétés du revêtement d'AlSA sur cuivre

5.3.3.1 Effet du rapport molaire Al/SA sur la morphologie

Les caractéristiques morphologiques des surfaces de cuivre revêtues de surface de cuivre nu et de stéarate d'aluminium cathodique (AlSA) avec divers rapports molaires Al/SA tels que 0.05, 0.2, 0.33 et 0.5 ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB) comme le montre la figure 5.6. Les lignes de laminage inhérentes aux substrats de cuivre sont observées à la figure 5.6 (a) et (b), qui sont courantes sur les tôles laminées. L'angle de contact de l'eau avec le cuivre nu était de $94 \pm 3^\circ$ (voir l'encadré de la figure 5.6 (b)). Les revêtements électrodéposés d'AlSA sur des substrats de cuivre ont été représentés sur la figure 5.6 (c-j) avec divers rapports molaires de l'isopropoxyde d'aluminium à l'acide stéarique dans la solution d'électrolyte. L'augmentation de la quantité de sources d'aluminium à l'acide stéarique est fortement responsable des changements de sa morphologie sur la surface de l'électrode en cuivre cathodique. Lorsque le rapport est faible (0.05), le film déposé se répartit uniformément sur le substrat de cuivre. L'angle de contact de l'eau correspondant a été observé à $153 \pm 1^\circ$ comme représenté sur la figure 5.6 (d). De même, l'augmentation de la quantité de rapports molaires Al/SA résulte d'une augmentation de son angle de contact. Lorsque le rapport est de 0.33, la formation de minuscules fissures apparaît sur la surface revêtue, mais elle se disperse uniformément sur la surface de cuivre modifiée. Les mesures de l'angle de contact montrent que le rapport molaire de 0.33 a la valeur la plus élevée de $161 \pm 1^\circ$.

Lorsque l'Al/SA augmente au-delà de 0.33, les fissures deviennent plus grandes et s'allongent sur toute la surface du cuivre. L'image à fort grossissement de la figure 5.6 (j) montre la surface de la fissure de 0.5. La largeur de la fissure varie de 4 à 8 μm . L'angle de contact d'eau correspondant de 0.5 rapport molaire était de $154 \pm 1^\circ$. Ceci indique que, plus la quantité d'AlOx conduit à la dispersion non uniforme d'AlOx dans le bain SA. Ghosh et al. ont rapporté la corrélation négative de la propagation de la fissure et de l'énergie de surface ainsi que l'hydrophobicité du solide [76]. Ainsi, la formation de fissures augmente l'énergie de surface et réduit la superhydrophobicité du revêtement composé à base d'aluminium. La propriété superhydrophobe hydrofuge était directement proportionnelle au rapport molaire Al/SA. Le revêtement de 0.5 Al/SA se comporte comme superhydrophobe, mais la présence de fissures pourrait piéger la gouttelette d'eau dans cette structure morphologique. Fait intéressant, dans ce travail, les angles de contact de tous les échantillons de cuivre revêtus d'AlSA ont des valeurs plus élevées que les surfaces de cuivre anodiques modifiées avec seulement l'acide stéarique par Ying et al. [70] De plus, le revêtement a été réalisé en une courte durée de 10 minutes par rapport à 120 minutes. La superhydrophobie de tous ces revêtements AlSA est attribuée à la formation de la structure dense et uniforme du stéarate d'aluminium. Le mécanisme possible de formation du stéarate d'aluminium est le suivant:



Lorsque le rapport molaire Al/SA est infini (c'est-à-dire absence d'acide stéarique dans la solution électrolytique), l'angle de contact de la surface cathodique diminue jusqu'à $92 \pm 1^\circ$, probablement en raison de la formation d'oxydes d'aluminium. Cette valeur est presque égale à la surface de cuivre nu. De là, il indique clairement que la présence d'acide

stéarique est responsable de la réalisation des revêtements superhydrophobes sur les surfaces de cuivre. Cependant, le matériau d'isopropoxyde d'aluminium est nécessaire en

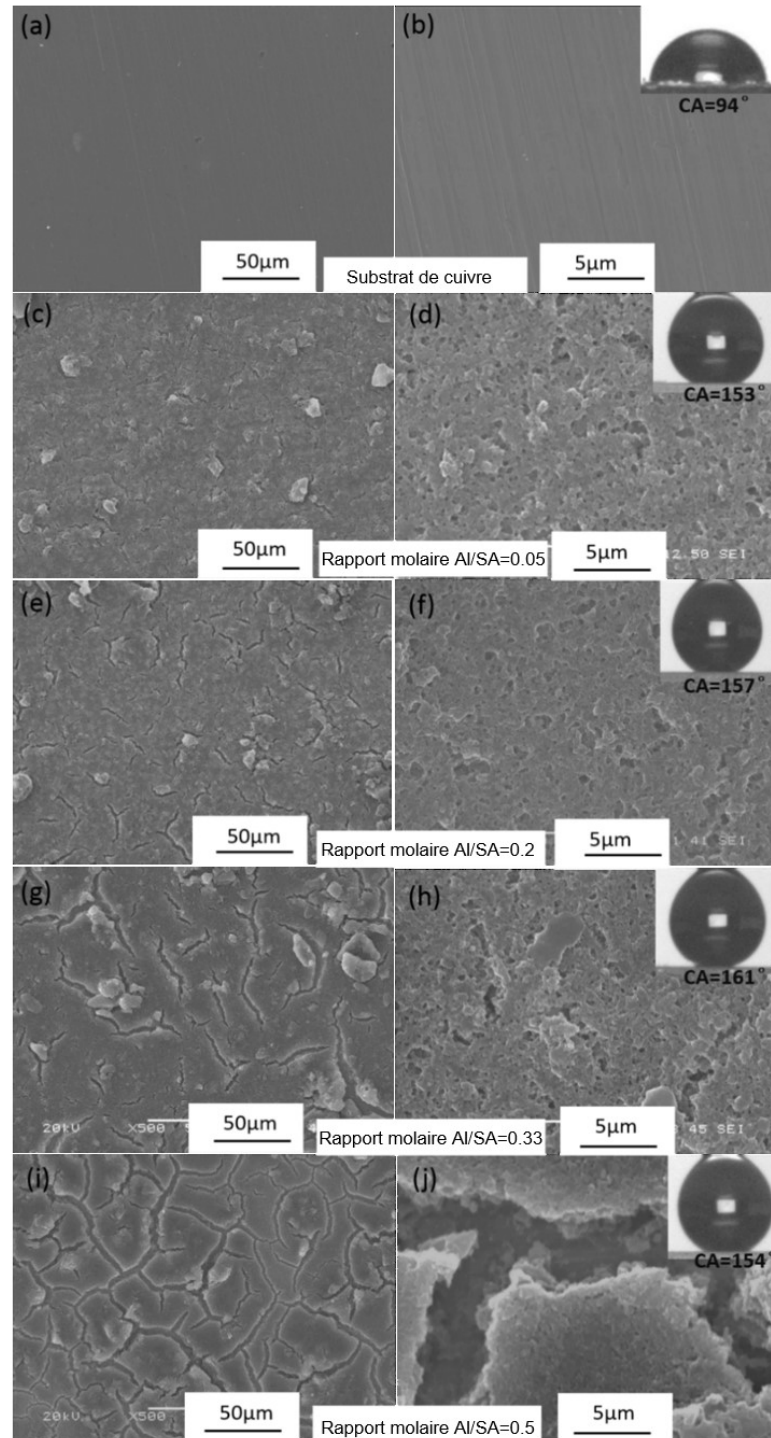


Figure 5.6 Images MEB de (a-b) surface de cuivre nu, surfaces de cuivre superhydrophobes modifiées électrochimiquement avec divers rapports molaire Al/SA de (c-d) 0.05, (e-f) 0.2, (g-h) 0.33, (i-j) 0.5 et les images d'angle de contact d'eau correspondantes gouttelettes (voir encarts).

plus de l'acide stéarique pour former la superhydrophobie. Auparavant, nous avons réussi à obtenir des surfaces superhydrophobes dans la combinaison de M ions avec de l'acide stéarique par électrodéposition. Nous avons utilisé la source d'Al d'AlOx pour obtenir des cuivres superhydrophobes fournissant une eau CA très similaire.

La figure 5.7 montre la composition élémentaire de revêtements à base d'aluminium sur des substrats de cuivre préparés avec différents rapports molaires Al/SA. Les éléments observés tels que le carbone, l'oxygène, l'aluminium et le cuivre ont été mesurés par analyse par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) comme le montre la figure 5.7 (a). La teneur en cuivre observée provient du substrat de cuivre. Correspondant à la figure 5.6, la figure 5.7 (b) montre l'évolution de la composition de l'aluminium par rapport à l'augmentation du rapport molaire Al/SA (0.05, 0.2, 0.33, 0.4 et 0.5). La tendance croissante du pourcentage atomique Al représente directement l'augmentation de la source AlOx dans le rapport molaire Al/SA. Les pourcentages atomiques des différents rapports molaires sont indiqués dans le tableau 5.1. Dans tous les différents revêtements de rapport molaire, la présence de carbone était liée à la source d'acide stéarique. Cependant, la teneur en carbone

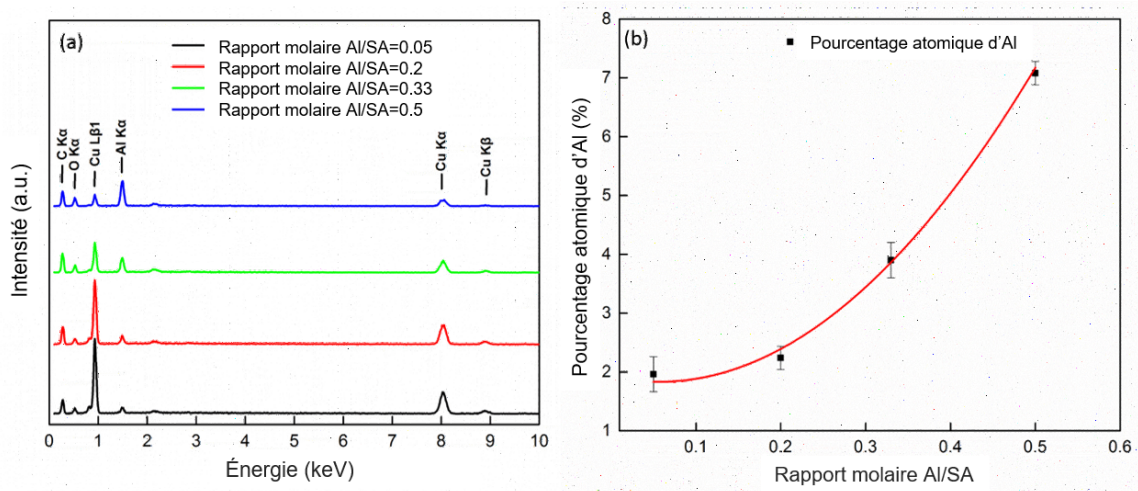


Figure 5.7 (a) Spectres EDS des revêtements électrodéposés sur des surfaces de cuivre avec les rapports molaires Al/SA de 0.05, 0.2, 0.33 et 0.5 électrolytes (b) Évolution du pourcentage d'Al par rapport au rapport molaire Al/SA.

était moindre dans le revêtement de 0.5. Cela pourrait être dû à l'augmentation de la formation d'Al-O. Pour le rapport molaire de 0,33, la quantité d'aluminium a été observée à 3.9 at. % et le cuivre était de 9.06 at. % Comparé au revêtement de rapport molaire 0.33, la quantité d'aluminium observée était plus élevée dans le revêtement de 0.5. Ceci est lié à la formation de revêtements épais, qui résultent de la plus grande quantité d'aluminium sur les surfaces de cuivre. En outre, la concentration accrue d'Al/SA a conduit à la ségrégation de la teneur en aluminium dans l'acide stéarique. La teneur en aluminium améliorée est responsable de la propagation accrue des fissures sur le substrat.

Tableau 5.1 Composition élémentaire de revêtements superhydrophobes à base d'aluminium sur cuivre par rapport à différents rapports molaires de Al/SA d'électrolytes

Rapport molaire de Al/SA	Composition des éléments (at. %)			
	C	O	Al	Cu
0.05	67.55	11.93	1.96	18.5
0.2	70.77	11.68	2.24	15.31
0.33	70.78	16.27	3.9	9.06
0.5	65.2	21.89	5.42	5.83

5.3.3.2 Effet du rapport molaire Al/SA sur la rugosité et la mouillabilité

Les caractéristiques de mouillage de ces surfaces ont été observées à partir de l'angle de contact de l'eau et de l'hystérésis de l'angle de contact des revêtements AlSA électrodéposés. La rugosité de surface, l'angle de contact avec l'eau et l'hystérésis de l'angle de contact des revêtements en fonction du rapport molaire sont indiqués sur la figure 5.8. La rugosité de surface de la surface de cuivre nue est d'environ 0.2 μm , comme le montre la figure 5.8 (a). En revanche, les revêtements AlSA avec des quantités respectives de Al/SA ont gagné la valeur de rugosité. Au-delà du rapport molaire de 0.33, la valeur de

rugosité a augmenté à $\sim 5 \mu\text{m}$. Les concentrations plus élevées d'Al/SA (0.4 et 0.5) ont conduit à la formation de films fissurés, ce qui a ensuite augmenté le facteur de rugosité sur les substrats revêtus. Zheng et al. a rapporté que, en abaissant la rugosité de surface pourrait aider à atteindre la propriété superhydrophobe quasi parfaite [77]. De plus, Ying et al. ont rapporté que, la rugosité des revêtements de stéarate de cuivre superhydrophobe sur le substrat de cuivre anodique est d'environ $6 \mu\text{m}$ [70]. Alors que dans notre cas, le revêtement AlSA (rapport molaire Al/SA de 0.33) a la rugosité de surface de $3 \mu\text{m}$ avec la superhydrophobie améliorée. Dans la figure 5.8 (b), l'angle de contact a été tracé par rapport à Al/SA respectif. L'addition d'aluminium dans l'acide stéarique augmente la capacité à repousser l'eau des substrats de cuivre modifiés, quel que soit le rapport molaire Al/SA. Cependant, la quantité optimale de rapport molaire de 0.33 a été surpassée en termes d'angle de contact. Le diagramme d'hystérésis ($(\theta_A - \theta_R)$ où, θ_A est l'angle d'avance

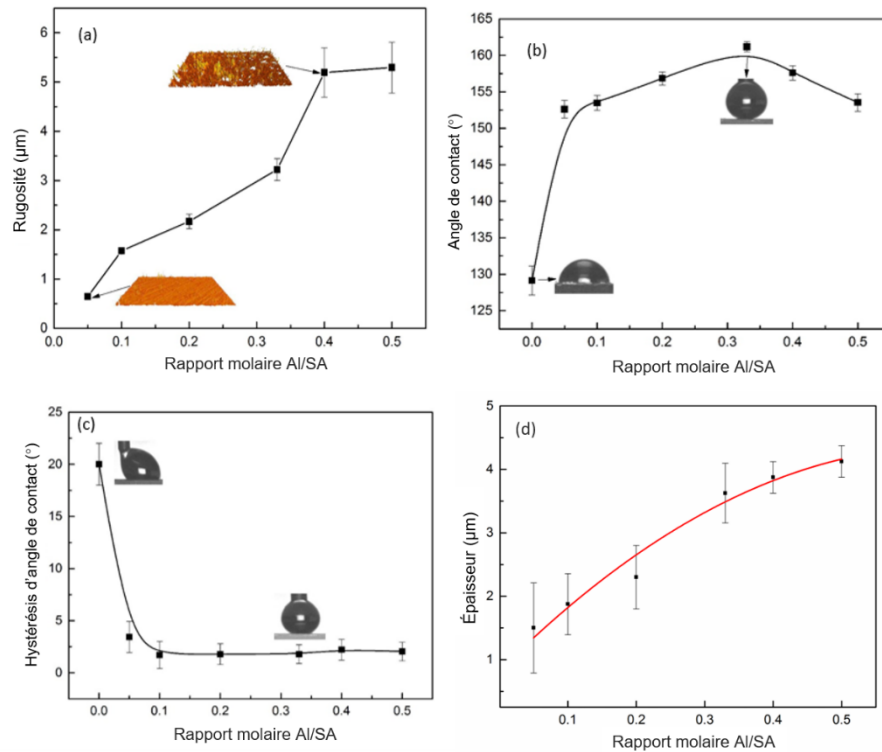


Figure 5.8 (a) Effet de la rugosité de surface, (b) l'angle de contact avec l'eau, (c) l'hystérésis de l'angle de contact et (d) l'épaisseur par rapport à différents rapports molaires Al/SA (l'insert montre la morphologie et les gouttes d'eau sur les surfaces respectives).

et θ_R est l'angle de recul [78]) correspondant au rapport molaire complète les résultats ci-dessus avec 2° (voir figure 5.8 (c)). Dans cette étude, les surfaces de cuivre déposées avec la faible quantité d'addition d'AlOx (inférieure à 0.5) ont démontré une superhydrophobie supérieure. L'épaisseur du revêtement augmente avec l'augmentation du rapport molaire Al/SA dans l'électrolyte (voir figure 5.8 (d)).

5.3.3.3 Effet du rapport molaire Al/SA sur la composition chimique

La composition chimique des revêtements superhydrophobes sur des substrats de cuivre fabriqués à différents rapports molaires Al/SA a été étudiée par analyse FTIR. Les spectres FTIR modifiés avec Al/SA respectifs ont été comparés avec le revêtement AlOx en l'absence d'acide stéarique, comme le montre la figure 5.9. Dans tous les échantillons, le pic faible à environ 3500 cm^{-1} est affecté au mode vibrationnel O-H [79] présent dans les molécules d'eau atmosphérique. Les pics pointus près de 2953 , 2916 et 2849 cm^{-1} sont attribués aux vibrations $-\text{CH}_3$ et $-\text{CH}_2$ [80], ce qui implique les composants à faible énergie de surface des groupes aliphatiques à longue chaîne sur les films déposés. Dans la région de fréquence inférieure, la présence du groupe carboxyle (COO) a changé de sa position initiale de 1700 à 1561 cm^{-1} [81]. Cela pourrait être dû à la formation de liaison de COO-Al. De plus, la présence du petit pic à 1445 cm^{-1} avec deux pics très faibles autour de 1421 et 1322 cm^{-1} peut être liée aux modes de cisaillement $(\delta\text{CH})-\text{CH}_2$ ainsi qu'aux flexions asymétriques et symétriques $(\delta\text{CH})-\text{CH}_3$, respectivement. L'absorbance de δCH des longues chaînes $(\text{CH}_2)_n$ ($n \geq 4$) à 720 cm^{-1} est présente dans tous les spectres [82]. En outre, le pic à environ 533 cm^{-1} est attribué à la liaison Al-O [83, 84]. Comparé avec le spectre de l'échantillon déposé uniquement à partir de l'acide stéarique, aucun pic principal de COO-Al et Al-O n'a été observé à environ 1561 cm^{-1} [83] et 533 cm^{-1} . En l'absence d'acide stéarique, le large pic d'Al-O peut être observé.

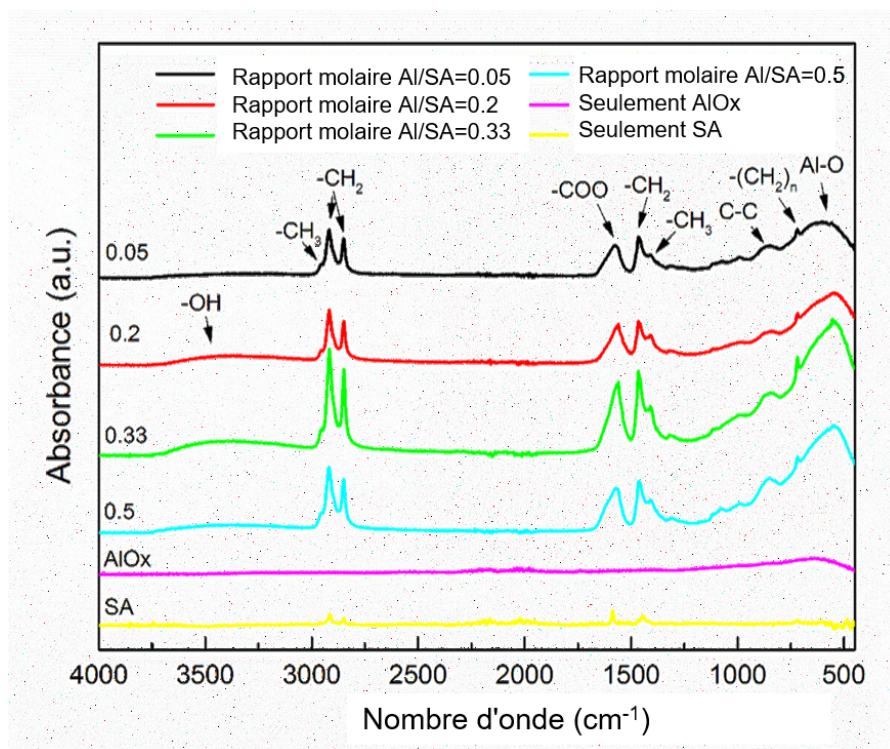


Figure 5.9 Spectres FTIR de surfaces de cuivre électrodéposées avec différents rapports molaire Al/SA (0.05, 0.2, 0.33, 0.5), avec de l'acide stéarique (seulement SA) et sans acide stéarique (seulement AlOx).

5.3.3.4 Effet du rapport molaire Al/SA sur la propriété anticorrosion

L'étude de polarisation potentiodynamique (figure 5.10) de la surface de cuivre nu, surfaces modifiées déposées avec et sans acide stéarique a été soigneusement réalisée après immersion des substrats en tant qu'électrode de travail dans la solution aqueuse de NaCl (3.5 wt. %). La surface de contact de l'électrode de travail dans l'électrolyte a été mesurée à $\sim 1 \text{ cm}^2$ pour tous les échantillons. Le potentiel de corrosion (E_{corr}), la densité de courant de corrosion (I_{corr}) et la résistance de polarisation (R_p) sont calculés comme indiqué dans le tableau 5.2. Le potentiel de corrosion et la densité de courant de corrosion sont calculés à partir des points d'intersection. La résistance de polarisation a été déterminée par l'équation de Stern-Geary, où β_a et β_c sont respectivement les pentes de Tafel anodique et cathodique.

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 I_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \quad (5.2)$$

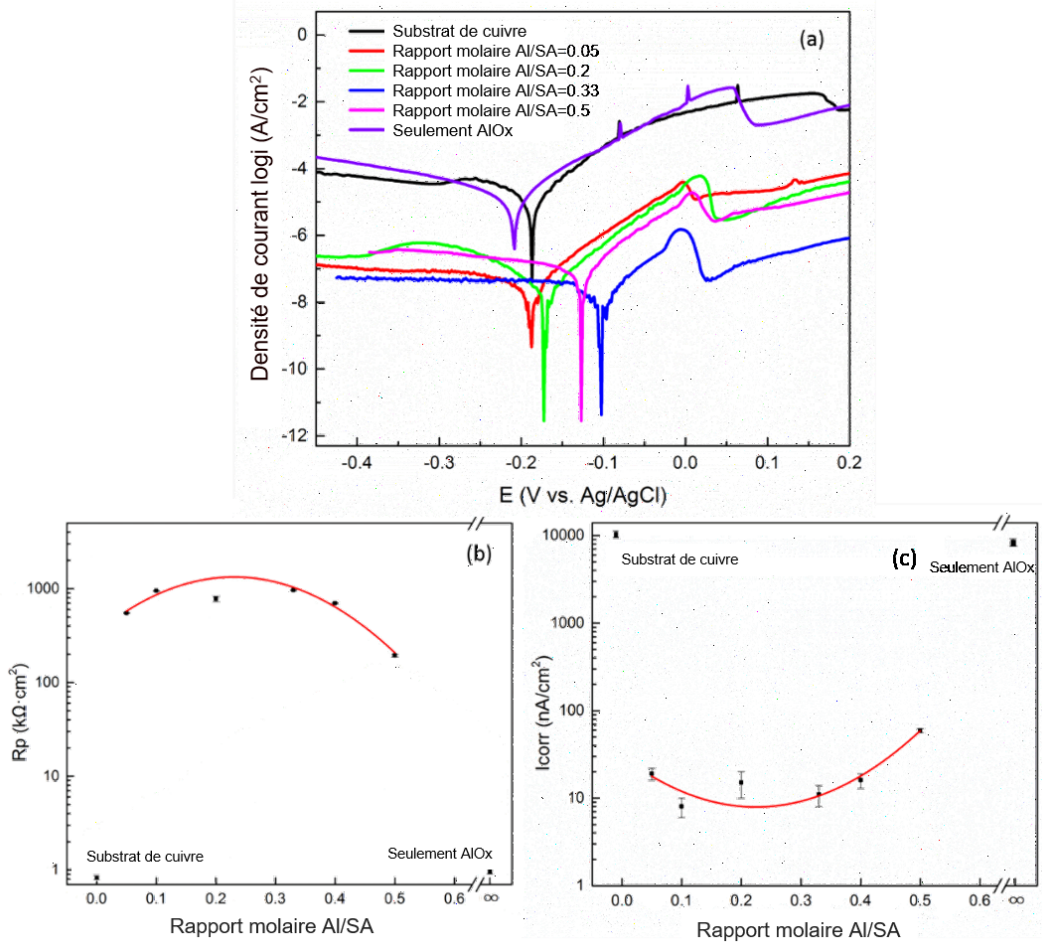


Figure 5.10 (a) Courbes de polarisation potentiométrique des surfaces de cuivre électrodéposées avec divers rapports molaires Al/SA (0.05, 0.2, 0.33 et 0.5) et avec l'acide stéarique (uniquement SA) ainsi qu'avec l'acide stéarique (AlOx seulement) par rapport au cuivre nu. (b) Effet de la résistance de polarisation R_p et (c) densité de courant de corrosion I_{corr} par rapport au rapport molaire Al/SA.

À l'exception du substrat de cuivre nu, les courbes de Tafel présentent une transition active vers passive [85]. Le cuivre nu possède une densité de courant de corrosion de $\sim 12.9 \mu\text{m}/\text{cm}^2$ et une résistance de polarisation de $\sim 2 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Indépendamment du rapport molaire, l'addition d'AlOx dans SA a montré une meilleure protection contre la corrosion active. Cependant, pour la surface de cuivre modifiée superhydrophobe supérieure préparée au rapport molaire Al/SA de 0.33, le I_{corr} est $12 \text{ nm}/\text{cm}^2$ et le R_p est $\sim 961 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$,

qui est 1000 et 480 fois plus que celui du substrat de cuivre nu respectivement. Le revêtement AlSA avec la résistance de polarisation plus élevée rend plus difficile la pénétration des charges à partir de l'électrolyte, ce qui aide à réduire la densité de courant de corrosion. Le R_p élevé et le I_{corr} bas montrent la propriété anticorrosion supérieure de la figure 5.10 (b et c). La densité de courant réduite a été attribuée à l'air emprisonné sur le revêtement de stéarate d'aluminium homogène agit comme un condensateur. Cela empêche la pénétration des ions de l'électrolyte NaCl et inhibe le transfert d'électrons entre le milieu corrosif et le substrat de cuivre.

Tableau 5.2 Le potentiel de corrosion, la densité de courant de corrosion, la résistance de polarisation, l'angle de contact et la résistance de transfert de charge de la surface de cuivre nu par rapport à divers rapports molaires Al/SA

Rapport molaire Al/SA	E_{corr} (mV)	I_{corr} (nA/cm ²)	* R_{p1} (k Ω ·cm ²)	** R_{p2} (k Ω ·cm ²)	CA (°)	R_{ct} (k Ω ·cm ²)
Cu	-189	12904	1	1.1	94	5
0.05	-195	19	549	645	153	3000
0.2	-172	18	487	444	157	1700
0.33	-105	12	961	1022	161	10000
0.5	-128	59	194	167	154	800
Seulement AlOx	-213	8627	1.4	1.3	92	1.5

* calculé par l'équation de Stern-Geary

** calculé par la loi d'Ohm

Similaire à la propriété superhydrophobe inférieure, les surfaces de cuivre modifiées fabriquées avec un rapport molaire Al/SA plus élevé (0.5) ont des capacités anti-corrosion plus faibles. La résistance de polarisation de 0.5 rapport molaire est de 194 k Ω ·cm² avec des densités de courant de corrosion de 59 nm/cm². Les morphologies non uniformes des revêtements fabriqués avec des rapports molaires plus élevés conduisent à la propriété anticorrosion négative. Toutes ces surfaces de cuivre électrodéposées AlSA ont des performances anticorrosion considérables par rapport à la surface modifiée de seulement

AlOx qui a une résistance de polarisation de $1.4 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ et une densité de courant de corrosion de $8.6 \mu\text{m}/\text{cm}^2$. Cependant, la nature anticorrosion du revêtement préparé avec le rapport molaire Al/SA de 0.33 surpasse les autres concentrations de Al/SA. Il montre clairement que l'addition d'acide stéarique pour former le revêtement de stéarate d'aluminium sur le substrat de cuivre présente une meilleure performance anticorrosion que le revêtement sans acide stéarique.

Une autre approche de la résistance à la polarisation a été déduite de la loi d'Ohm;

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad (5.3)$$

où ΔE et ΔI , sont les variations de potentiel et de courant à environ $\pm 15 \text{ mV}$ autour de l' E_{corr} correspondant, respectivement. La figure 5.11 (a) montre les courbes I-V linéaires des revêtements électrodéposés. Les courbes I-V linéaires ont été comparées avec un substrat de cuivre nu et des revêtements AlOx purs. Les valeurs de résistance de polarisation (R_{p1}) sont obtenues à partir de l'équation de Stern-Geary, et les valeurs de résistance de polarisation (R_{p2}) sont obtenues à partir de la loi d'Ohm (tableau 2). Les pentes des courbes I-V des surfaces modifiées par AlSA sont extrêmement supérieures à

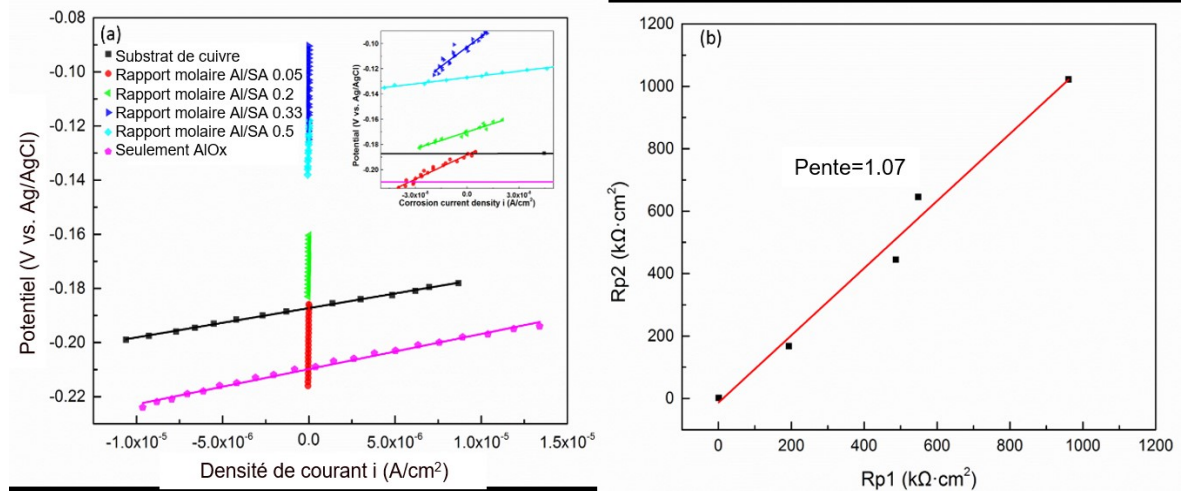


Figure 5.11 (a) Les courbes I-V obtenues à partir de la variation potentielle de $\pm 15 \text{ mV}$ autour du potentiel de corrosion, (b) la valeur de résistance de polarisation (R_p) calculée par équation de Stern-Geary (R_{p1}) vs calculée par la loi d'Ohm (R_{p2}).

celles du substrat de cuivre nu et du revêtement de seulement AlOx. La pente de l'ajustement de R_{p1} et R_{p2} était d'environ 1, comme le montre la figure 5.11 (b), indiquant que les deux méthodes sont acceptables pour calculer les valeurs de R_p .

L'analyse EIS a été réalisée avec soin en tant que technique électrochimique complémentaire pour évaluer les propriétés de résistance à la corrosion du revêtement 0.33 et du substrat de cuivre nu. L'électrode de travail a été immergée dans la solution de NaCl de 3.5 wt. % pendant 10 h après la stabilisation du potentiel de circuit ouvert. La figure 5.12 (a) montre le diagramme de Bode du module de l'impédance $|Z|$ vs la fréquence pour le substrat de cuivre nu et l'AlSA modifié (0.33) sur substrat de cuivre. La courbe EIS pour le substrat de cuivre nu tel que reçu n'a été obtenue qu'à partir d'une plage de fréquence étroite par rapport à la surface superhydrophobe avec la valeur élevée du module à basse fréquence est de $\sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à la fréquence de 0.01 Hz. En comparaison, le substrat de cuivre nu est seulement de $\sim 8.7 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Pour toute la gamme de fréquences, l'impédance de la surface superhydrophobe a été décalée positivement d'environ trois ordres de grandeur. Il est bien indiqué que plus les valeurs d'impédance à basse fréquence sont grandes, plus la barrière de protection contre la corrosion est efficace [86]. En outre, deux positions de pic du substrat de cuivre modifié superhydrophobe correspondent à deux constantes de temps différentes peuvent être trouvées sur le diagramme de phase de Bode (figure 5.12 (b)). Alors que pour le substrat de cuivre nu, seule une constante de temps unique a été observée. En ce qui concerne le film superhydrophobe, la constante de temps à haute fréquence (environ 10 kHz) a été affectée à sa capacité, la basse fréquence à 10 Hz était due à la capacité de la double couche près de l'électrode de travail. Ceci a été légèrement décalé à une fréquence plus basse que dans le cas du substrat de cuivre nu

(environ 50 Hz), ce qui indique que les propriétés anticorrosion ont été améliorées par la formation d'un revêtement à base d'aluminium sur le substrat de cuivre.

La figure 5.12 (c) montre les courbes de Nyquist de la surface de cuivre électrodéposée et le substrat de cuivre nu, qui représentent le composant imaginaire ($-Z''$) par rapport au composant réel (Z'). Le diagramme de Nyquist a donné trois caractéristiques de résistance distinctes, telles que la résistance de la solution (R_s), la résistance du film (R_f) et la résistance au transfert de charge (R_{ct}). Comme le montre l'image médiane de la figure 7 (c), la valeur d'impédance initiale correspond à la résistance de la solution d'électrolyte R_s , pour le substrat de cuivre nu cette valeur est d'environ $9.7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, alors que pour la surface superhydrophobe, le R_s est $1.8 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Le gain de la valeur est dû à la présence du film ALSA déposé électrolytiquement. Deux demi-cercles ont été observés dans le courbe de Nyquist de surface revêtue d'ALSA. Le premier demi-cercle indique la résistance du film mince (R_f), et le second appartient à la résistance de transfert de charge (R_{ct}). En raison de l'absence de revêtement pour le substrat de cuivre nu, seul R_{ct} peut être observé ($5 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$). Le R_f de la surface superhydrophobe est de $13 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ et le second demi-cercle a un diamètre de $10 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$, ce qui est trois ordres de grandeur que le substrat nu. La résistance de transfert de charge plus élevée signifie la meilleure propriété anticorrosion du film mince [87]. Les valeurs obtenues à partir de la simulation des circuits électriques équivalents (lignes pointillées) sont bien adaptées aux données expérimentales présentées dans la figure 5.12.

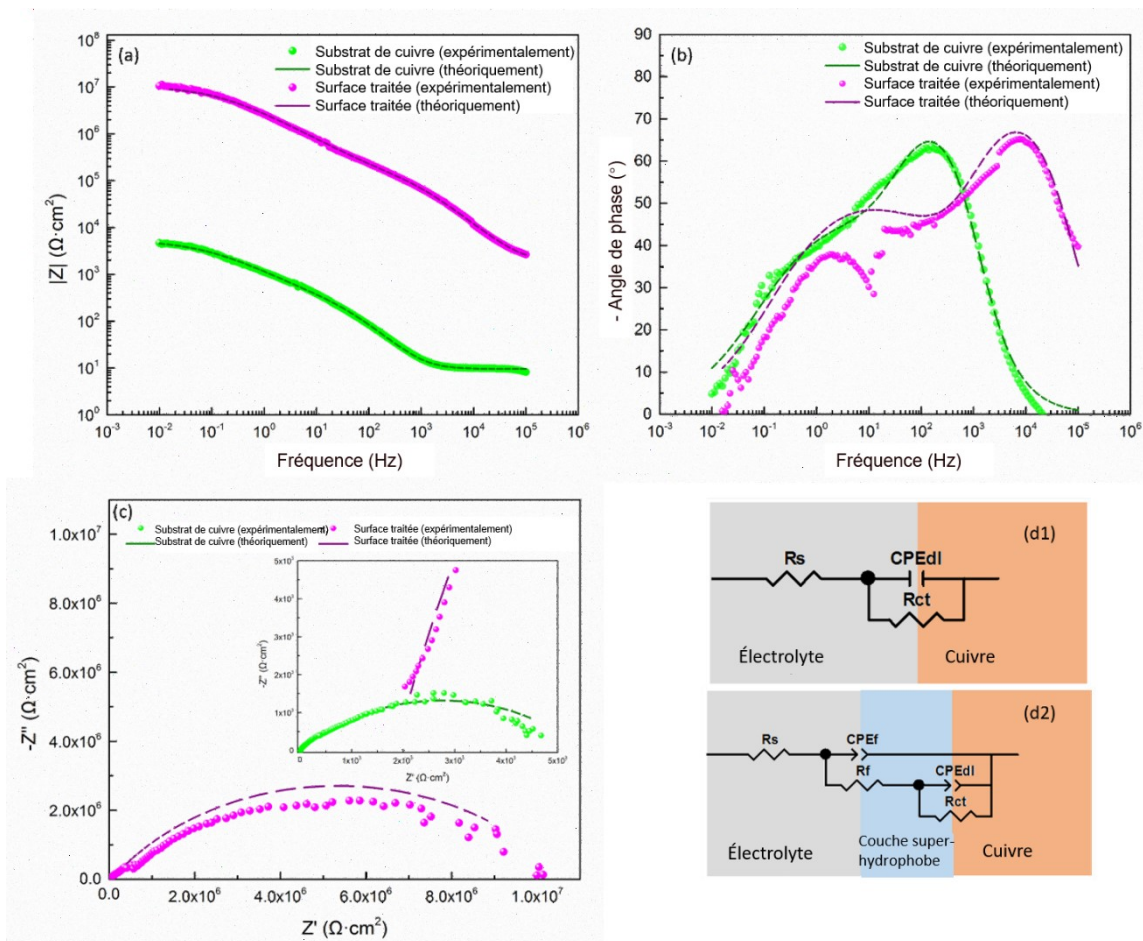


Figure 5.12 Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique avec les substrats de cuivre nu et rapport molaire Al/SA de 0.33 substrats revêtus (a) Diagramme du module de Bode (b) Diagramme de phase de Bode (c) Diagramme de Nyquist (encart: diagramme amplifié dans la région de fréquence plus élevée) (d) circuit équivalent de (d1) substrats revêtus de cuivre nu (d2).

Des circuits électriques équivalents (EEC) ont été utilisés pour ajuster les données EIS du cuivre nu et de la surface de cuivre modifiée à l'AlSA (0.33) (figure 5.12 (d1 et d2)). Dans la présente étude, l'élément de phase constante (CPE) a été utilisé pour remplacer la capacité électrique idéale dans les circuits car le CPE décrit les comportements des films ayant des hétérogénéités dans la microstructure et dans la composition chimique. Dans la figure 5.12 (d1), la CEE pour le cuivre nu était représentée par une résistance ohmique R_s en série suivie d'un simple circuit RC composé d'un élément de phase constante de la double couche (CPE_{dl}) et d'une résistance de transfert de charge (R_{ct}) parallèle. Le circuit

contenait également une résistance de solution (R_s). L'impédance du CPE (Z_{CPE}) peut être exprimée comme suit:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad (5.4)$$

Où Y_0 est une constante indépendante de la fréquence, j est une unité imaginaire, ω est une fréquence angulaire ($\omega = 2\pi f$), n est l'exposant CPE ($0 \leq n \leq 1$). Dans le texte suivant, n a été utilisé comme n_{dl} et n_f pour la couche double et les couches minces superhydrophobes, respectivement. L'exposant est égal à 1 lorsque l'élément est un condensateur pur. Cependant, la cellule pratique "condensateur double couche" se comporte comme un CPE au lieu d'un condensateur. On observe normalement que l'exposant (n) pour un élément à phase constante est inférieur à 1, en raison de la rugosité de la surface, de la distribution de courant non uniforme et du condensateur 'fuyant', etc. De plus, sur la figure 5.12 (d2), un autre circuit équivalent électrique comprenant deux circuits RC en combinaison parallèle, correspond aux deux constantes de temps différentes (comme montré sur la figure 5.12 (b)), a été utilisé pour décrire le film mince superhydrophobe sur le substrat de cuivre. L'élément de phase constante dû aux caractéristiques diélectriques des films superhydrophobes est représenté par CPE_f et la résistance dictée par le trajet ionique/les pores à travers le film superhydrophobe est présentée par R_f . Dans ce cas, le couple CPE_f - R_f , lié à la constante de temps haute fréquence, est représenté sur la figure 5.12 (c). De plus, les couples CPE_{dl} - R_{ct} , liés à la constante de temps basse fréquence, ont été attribués à la capacité double couche à l'interface près de la surface de cuivre (CPE_{dl}) et à la résistance de transfert de charge du film mince superhydrophobe (R_{ct}). Toutes les valeurs de ces éléments électrochimiques correspondants ont été résumées dans le tableau 5.3. L'efficacité d'inhibition (η) du film

superhydrophobe peut être définie par l'équation suivante:

$$\eta = \frac{R_{ct} - R_{ct0}}{R_{ct}} \times 100\% \quad (5.5)$$

où R_{ct} est la résistance de transfert de charge du substrat de cuivre nettoyé revêtu d'un film mince superhydrophobe, et R_{ct0} est la résistance de transfert de charge du substrat de cuivre tel que reçu. Dans notre étude, l'effet d'inhibition est calculé comme 99.95% avec le R_{ct} est $10 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ et R_{ct0} comme $5 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$.

Tableau 5.3 Paramètres électrochimiques obtenus à partir de circuits électriques équivalents (EEC), données EIS ajustées

	$R_s(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	CPE_f		$R_f(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	CPE_{dl}		$R_{ct}(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
		$Y_f(\Omega^{-1} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2})$	n_f		$Y_f(\Omega^{-1} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2})$	n_f	
Substrat de cuivre	9.7	-	-	-	2×10^{-5}	0.7	5×10^3
Surface de cuivre superhydrophobe	1.8×10^3	5×10^{-9}	0.9	1×10^5	1×10^{-7}	0.6	1×10^7

La figure 5.13 montre les spectres FTIR de la surface de cuivre superhydrophobe optimale avant et après le test de corrosion, seule une légère diminution de l'intensité globale des pics a été observée, indiquant que le matériau de revêtement restait bien sur la surface de cuivre. À partir de la figure 5.14, nous pouvons voir que presque aucun changement de morphologie n'a été observé, et la composition atomique de la surface modifiée superhydrophobe AlSA reste la même après la corrosion. La figure 5.13 et la figure 5.14 montrent que le revêtement superhydrophobe (rapport molaire Al / SA 0,33) a la protection anticorrosion active du substrat de cuivre du point de vue de la morphologie et de la composition de la surface.

La stabilité des revêtements a été étudiée en effectuant l'analyse FTIR pour l'échantillon avant et après les études de corrosion comme indiqué sur la figure 5.13. Après les études de corrosion, l'intensité globale et leur position correspondante correspondaient

bien aux revêtements d'origine avant l'essai de corrosion. De même, des analyses MEB et EDS ont été effectuées pour les échantillons avant et après les tests de corrosion (voir figure 5.13). La morphologie observée après l'essai de corrosion, a abouti à des architectures poreuses, comme avant l'essai de corrosion. Les spectres EDS correspondants et leur composition élémentaire n'ont pas de changement. L'angle de contact avec l'eau des échantillons après les études de corrosion a été de $157 \pm 1^\circ$, ce qui est légèrement inférieur au substrat revêtu réel. Cependant, la nature superhydrophobe de l'échantillon a été conservée en ce qui concerne sa structure et sa morphologie.

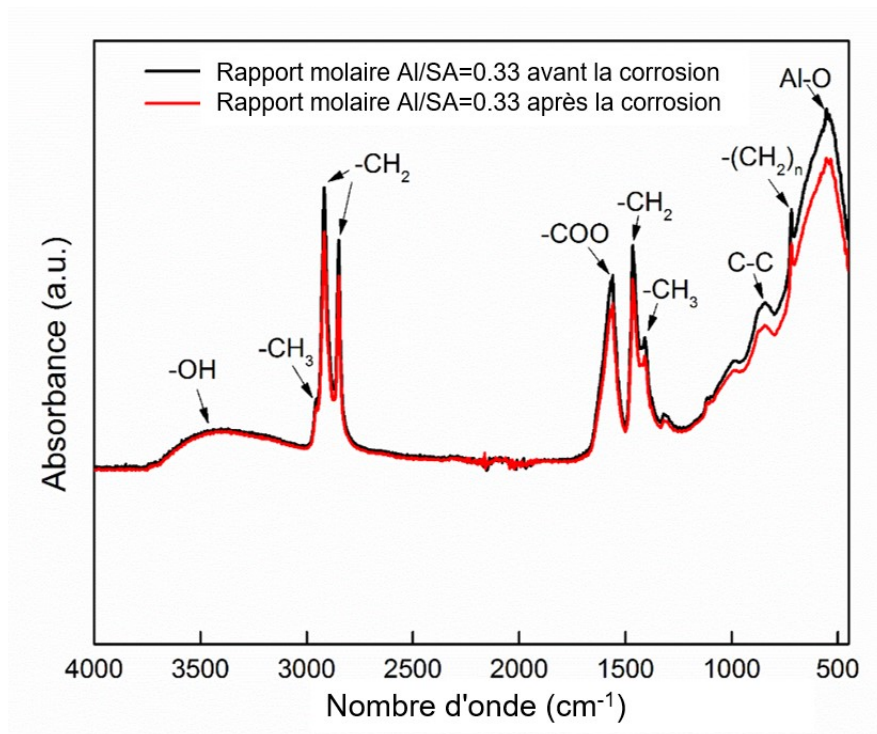


Figure 5.13 Spectres FTIR des surfaces de cuivre électrodéposées avec un rapport molaire Al/SA de 0.33 avant et après le test de corrosion.

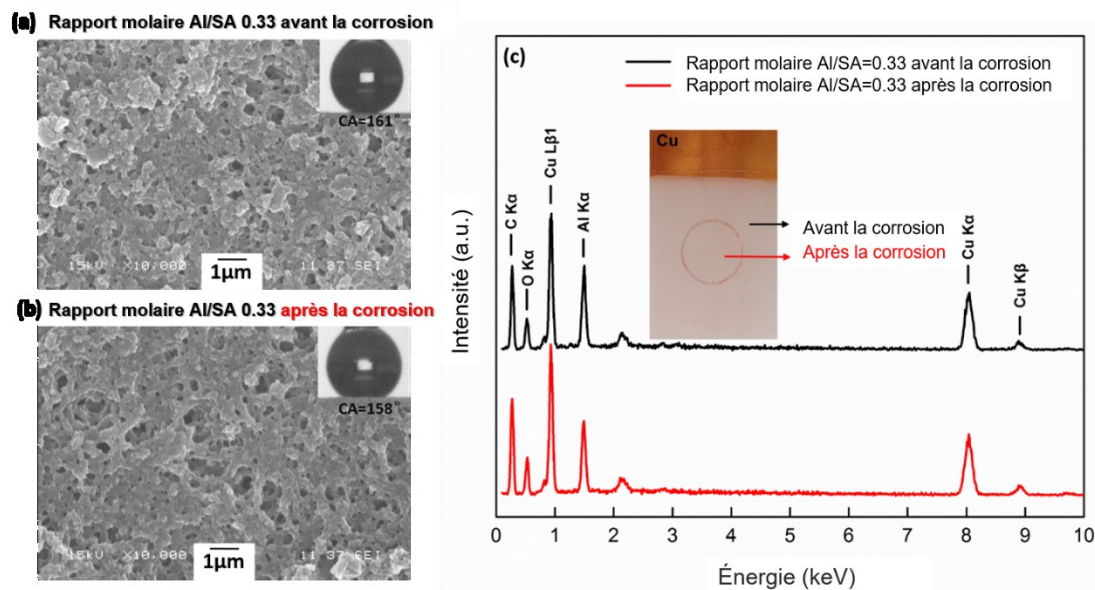


Figure 5.14 Image MEB du revêtement électrodéposé avec le rapport molaire Al/SA de 0.33 (a) avant la corrosion (b) après la corrosion (c) les spectres EDS correspondants.

5.3.4 Études de corrosion des revêtements d'AlSA sur l'acier et l'aluminium

La condition de préparation optimale pour le revêtement de stéarate d'aluminium superhydrophobe sur un substrat en cuivre par électrodéposition est le rapport molaire Al/SA de 0.33, la tension appliquée de 30 V et le temps de dépôt de 10 min. Le revêtement de stéarate d'aluminium superhydrophobe optimal a également été fabriqué sur un substrat en acier par électrodéposition avec la condition de préparation optimale expérimentale. Les images MEB du substrat en acier nettoyé et de la surface en acier superhydrophobe avant et après le test de corrosion sont montrées dans la figure 5.15. La morphologie de l'acier nettoyé a beaucoup de rayures à cause de la procédure de polissage grossière avant le nettoyage du substrat. L'angle de contact de l'eau de l'acier nettoyé est d'environ 70 °, tandis que l'angle de contact réduit à 40° après l'essai de corrosion, on peut voir à partir de figure 5.15 (b), la majeure partie de la surface de l'acier a été corrodée, des zones de corrosion et des taches sont visibles sur la morphologie, ce qui augmente la mouillabilité de la surface.

Le revêtement de stéarate d'aluminium superhydrophobe préparé sur de l'acier a la structure similaire fournissant l'angle de contact de 158° . Cependant, il a été prouvé qu'un tel revêtement n'avait pas la capacité d'empêcher le comportement de corrosion sur l'interface de l'eau salée et du substrat en acier. Comme on peut le voir sur la figure 5.15 (d), une grande région revêtue a été corrodée et l'énorme bague de corrosion avec le diamètre de $400\text{ }\mu\text{m}$ a été laissée sur la surface. La plupart du matériau de revêtement de stéarate d'aluminium a été corrodé, ce qui a augmenté la mouillabilité de la surface modifiée, ce qui a abaissé l'angle de contact de 158° à 80° , perdant la superhydrophobie de ce revêtement.

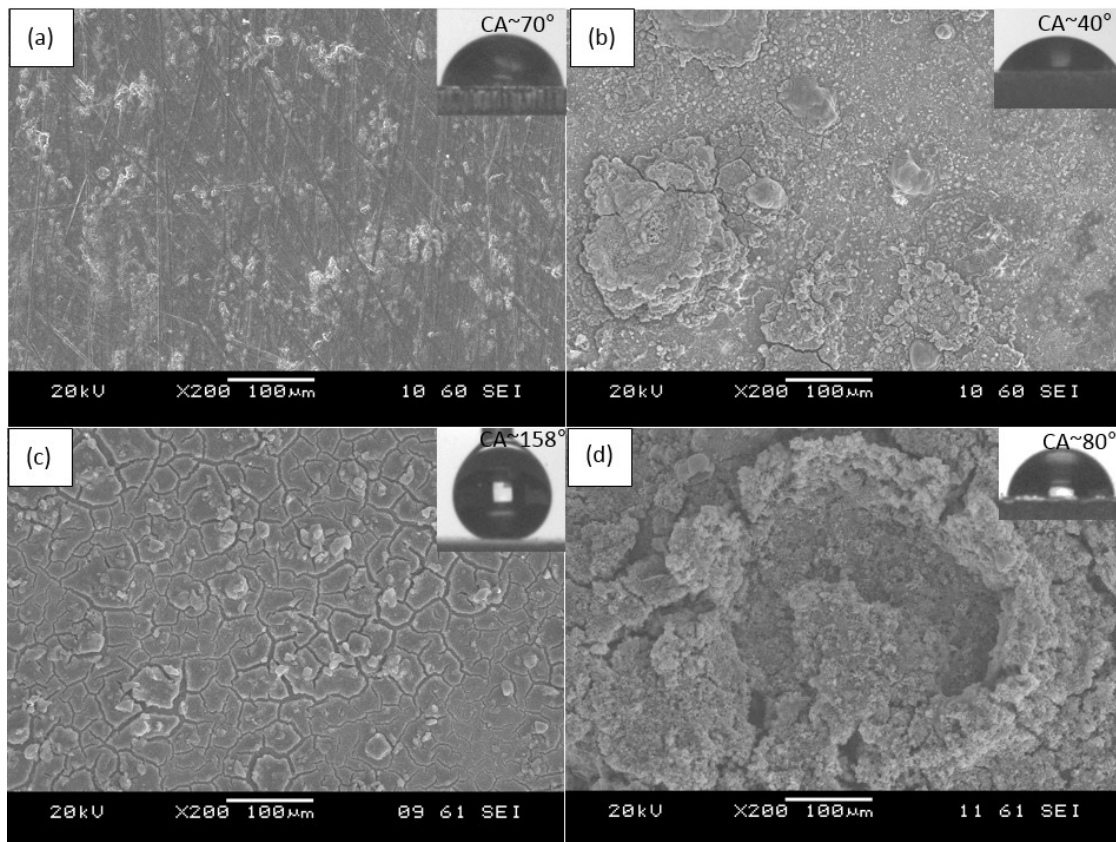


Figure 5.15 Images MEB de la surface d'acier propre avant et après l'essai de corrosion (a) et (b) à la résolution de 200; Images MEB du revêtement de stéarate d'aluminium préparé avec le rapport molaire Al/SA de 0,33, la tension appliquée de 30 V et le temps de revêtement de 10 min sur le substrat en acier avant et après les tests de corrosion (c) et (d). Les inserts représentent les formes des gouttes d'eau.

Figure 5.16 montre les résultats d'EIS et de la polarisation de la corrosion du revêtement de stéarate d'aluminium sur un substrat en acier. Les résistances de transfert de charge ont été obtenues à partir du diamètre du demi-cercle des placettes de Nyquist, les valeurs de R_{ct} sont insérées dans les graphiques associés. Des résistances de polarisation ont été obtenues à partir du raccord Tafel des courbes de polarisation, les valeurs R_p sont également insérées dans les graphes correspondants. On peut voir que le R_{ct} du revêtement de stéarate d'aluminium sur le substrat en acier est $178 \Omega \cdot \text{cm}^2$, qui est plus petit que celui de l'acier nettoyé ($500 \Omega \cdot \text{cm}^2$), le R_p du revêtement de stéarate d'aluminium sur le substrat en acier est $620 \Omega \cdot \text{cm}^2$, qui est plus petit que celui de l'acier nettoyé ($721 \Omega \cdot \text{cm}^2$). On peut donc en déduire que le revêtement superhydrophobe n'a pas la capacité de protéger la surface de l'acier contre la corrosion par l'eau salée.

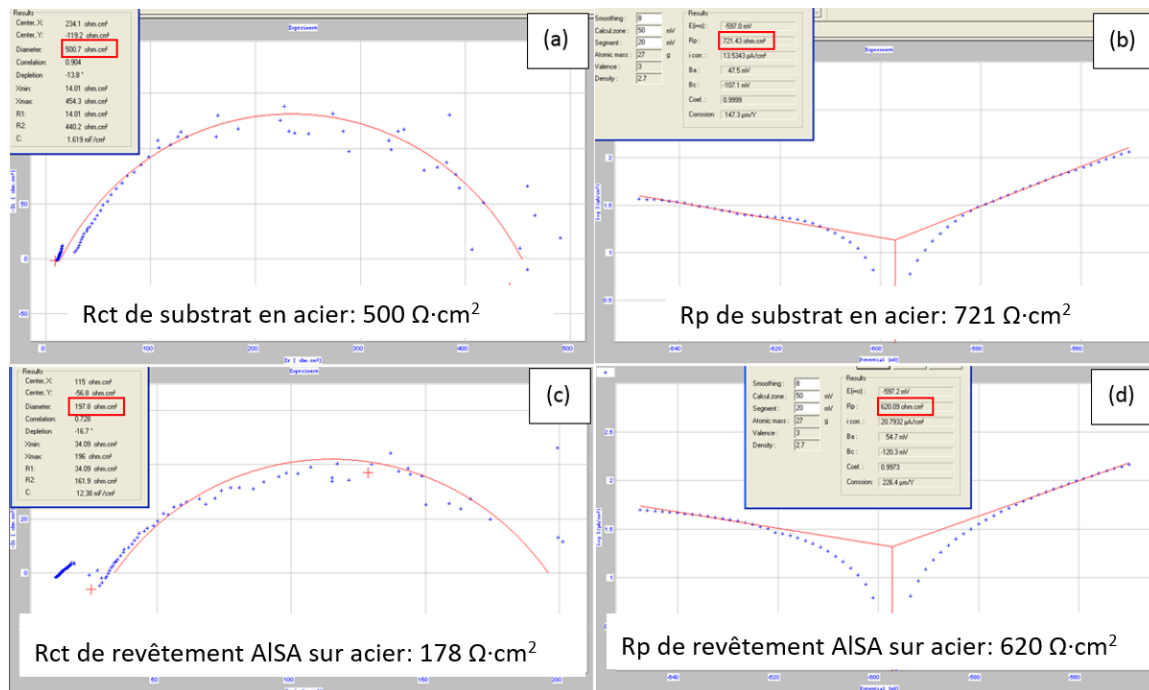


Figure 5.16 Résultats de EIS et de polarisation de l'acier nettoyé ((a) et (b)) et du revêtement de stéarate d'aluminium sur le substrat en acier ((c) et (d)).

Figure 5.17 montre l'évolution de la morphologie du substrat d'alliage d'aluminium nettoyé et du revêtement de stéarate d'aluminium superhydrophobe sur un substrat en alliage d'aluminium avant et après le test de corrosion. L'angle de contact de l'alliage d'aluminium nu est de 54° tandis que l'angle réduit à 37° après l'essai de corrosion, comme on peut le voir à partir de la figure 5.17 (b), beaucoup de grumeaux corrodés se sont formés sur la surface de l'aluminium, ce qui confirme que les réactions de corrosion électrochimique se sont produites à la surface. La structure de la zone de corrosion peut être vu dans l'insert de la figure 5.17 (b). Les résultats EDS de cette zone confirment l'existence de l'atome Na et Cl, qui proviennent de la solution de chlorure de sodium.

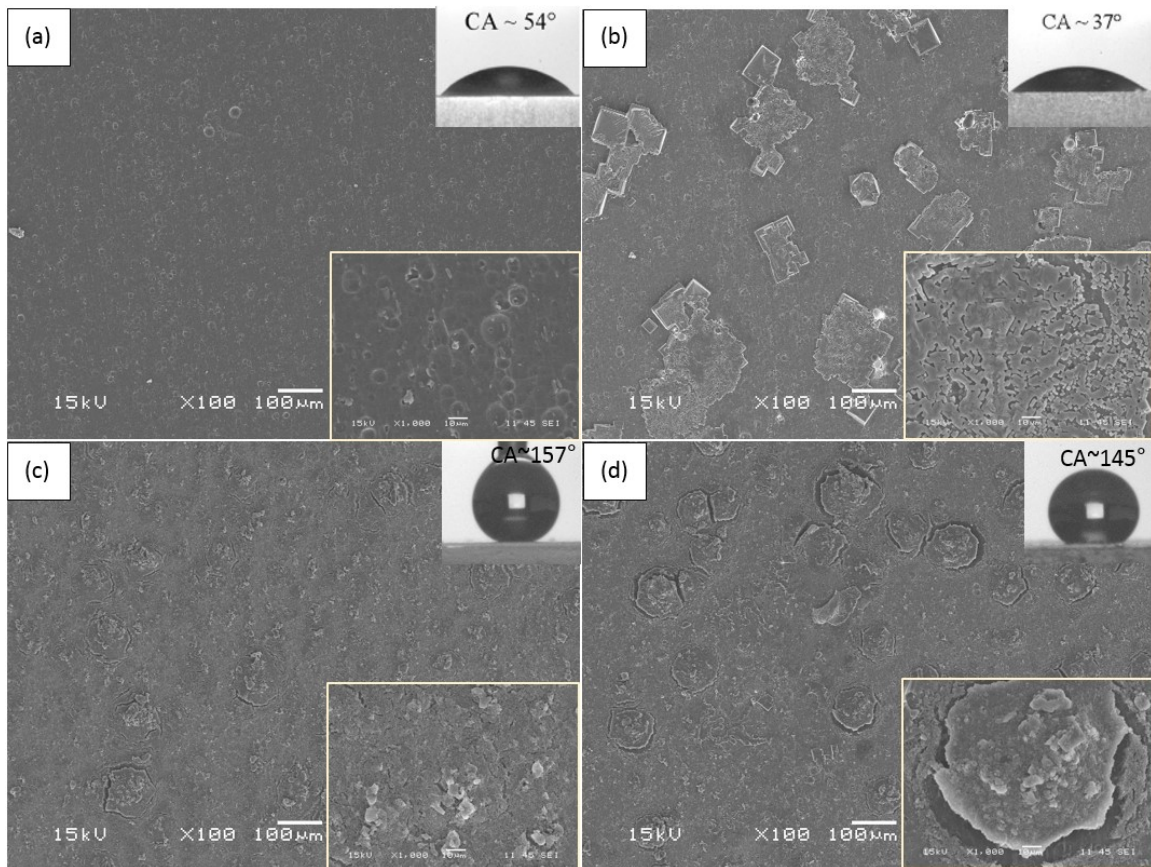


Figure 5.17 Images MEB du substrat d'alliage d'aluminium propre avant) et après (b) un test de corrosion; Images MEB du revêtement de stéarate d'aluminium préparé avec le rapport molaire Al/SA de 0.33, la tension appliquée de 30 V et le temps de revêtement de 10 min sur substrat d'aluminium avant et après les tests de corrosion (c) et (d), ainsi que images haute résolution correspondantes. Les inserts représentent les formes des gouttes d'eau.

L'angle de contact de l'eau du revêtement de stéarate d'aluminium superhydrophobe sur le substrat d'aluminium est 157° , tandis que l'angle de contact a diminué à 145° après le test de corrosion. La morphologie du revêtement AISA sur substrat d'aluminium peut être clairement visible dans l'insert de la figure 5.17 (c), cependant ce revêtement a perdu sa superhydrophobie après le test de corrosion. Un cercle de corrosion énorme avec un diamètre de $80\text{ }\mu\text{m}$ peut être vu dans l'encart du figure 5.17 (d).

Figure 5.18 démontre les résultats de la corrosion du substrat en aluminium nettoyé et du revêtement de stéarate d'aluminium sur le substrat en aluminium. On peut voir que le R_{ct} du revêtement de stéarate d'aluminium sur le substrat en aluminium est $5\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$, qui est beaucoup plus élevé que la valeur R_{ct} du substrat en alliage d'aluminium nettoyé ($38\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$). Une résistance de transfert de charge plus élevée signifie une meilleure propriété anti-corrosion. on peut voir dans la figure 5.18 (b) que le substrat en alliage d'aluminium a une résistance à la polarisation de juste $154\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, cependant, le traitement du raccord

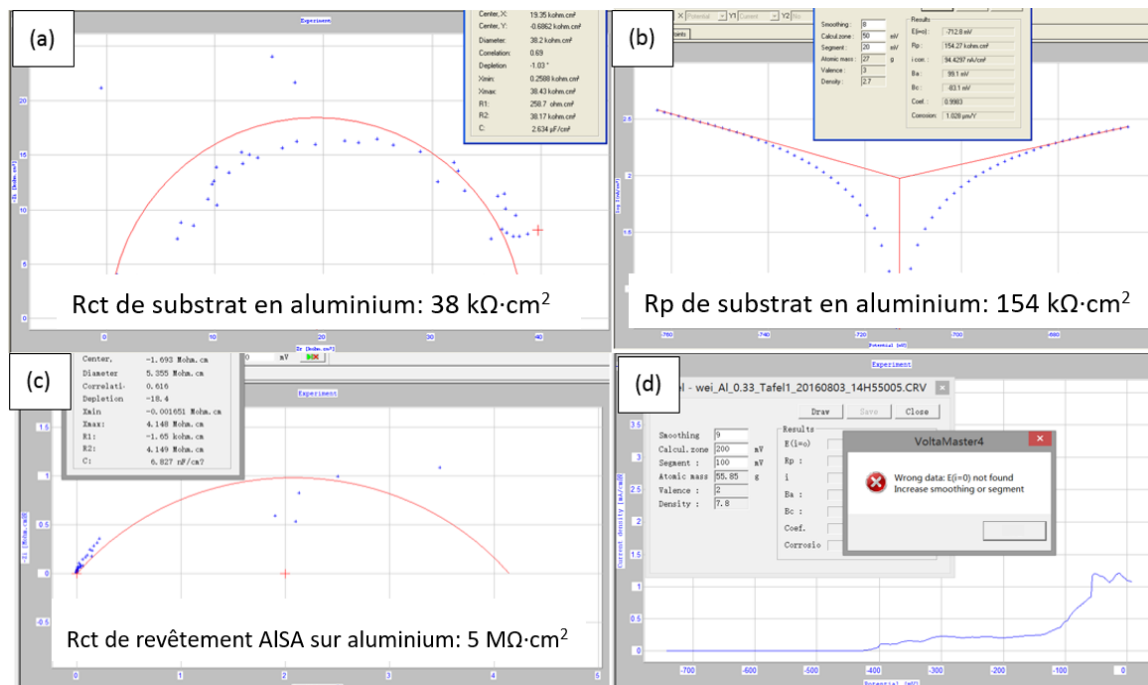


Figure 5.18 Résultats de EIS et de polarisation du substrat d'aluminium nettoyé ((a) et (b)) et le revêtement de stéarate d'aluminium sur le substrat d'aluminium ((c) et (d)).

Tafel montre $E (i = 0)$ non trouvé, ce qui signifie qu'il n'y a pas de point dans la courbe de polarisation qui a une densité de courant nulle, ainsi, la résistance de polarisation n'a pas pu être obtenue, une raison possible peut être que le film d'oxyde d'aluminium compact sur la surface d'aluminium a formé une barrière anticorrosion puis empêché les réactions de corrosion.

5.4 conclusions

Des revêtements de stéarate d'aluminium superhydrophobe (AlSA) ont été fabriqués sur des substrats de cuivre, d'acier et d'aluminium par un procédé d'électrodéposition en une étape dans une solution éthanolique contenant de l'acide stéarique et de l'isopropylate d'aluminium. La condition de préparation optimale pour le revêtement AlSA sur substrat de cuivre est la condition avec le temps de revêtement de 10 min et le rapport molaire Al/SA de 0.33 lorsque la tension appliquée est de 30 V. Le revêtement optimal montre un comportement superhydrophobe fournissant l'angle de contact maximum de 161° et l'hystérésis d'angle de contact minimum de 2° . L'analyse de la corrosion du revêtement optimal montre une résistance à la polarisation supérieure de $962 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ par rapport à $2 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ du substrat de cuivre. L'analyse EIS montre que la résistance de transfert de charge pour le revêtement optimal et le substrat de cuivre sont respectivement de $10 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ et de $20 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$.

Chapitre 6: Synthèse et caractérisation des revêtements superhydrophobes de stéarate d'aluminium Zn-incorporés par électrodéposition

Dans cette section, l'oxyde de zinc et le nitrate de zinc ont été ajoutés séparément dans la solution électrolytique de dépôt mélangée avec l'acide stéarique éthanolique et l'isopropoxyde d'aluminium pour fabriquer le stéarate d'aluminium modifié par superoxyde ZnO et le stéarate d'aluminium Zn incorporé sur des substrats métalliques comme le cuivre, l'acier et l'aluminium. Les études de corrosion de ces deux types de revêtements ont été réalisées pour analyser leurs propriétés anti-corrosion.

6.1 Préparation et caractérisation du revêtement de stéarate d'aluminium modifié des nanoparticules de ZnO sur des substrats de cuivre

6.1.1 Introduction

Il est rapporté que les chercheurs ont utilisé des nanoparticules d'oxyde métallique comme ZnO hybridées avec des composés organiques pour faire des surfaces superhydrophobes [88]. La superhydrophobie obtenue a été liée à la structure hiérarchique micro/nano de ZnO avec une faible énergie de surface. On sait que la nanoparticule de ZnO est un semiconducteur de type n large et direct à bande interdite, qui a suscité un intérêt considérable pour les applications dans les dispositifs optiques et optoélectroniques. De nombreuses techniques de croissance ont été utilisées pour préparer des couches minces et des nanostructures ZnO, telles que le dépôt chimique en phase vapeur, l'oxydation thermique, le dépôt par laser pulsé, la pyrolyse par pulvérisation et l'électrodéposition. Parmi toutes les méthodes, l'électrodéposition en solution aqueuse est une méthode économique parce qu'elle fonctionne à la pression ambiante et à des températures

relativement basses [89]. Des surfaces anticorrosives superhydrophobes peuvent également être obtenues avec une approche ascendante au moyen de revêtements nanocomposites [90]. Dans ce travail, la tentative d'ajouter les nanoparticules de ZnO dans l'électrolyte a été réalisée pour fabriquer les revêtements superhydrophobes sur les substrats de cuivre.

6.1.2 Méthodologie

Les substrats de cuivre nettoyés ont été utilisés comme cathodes, le graphite de même taille a été utilisé comme anode. Le substrat de graphite a été nettoyé avec seulement de l'éthanol à chaque fois après l'électrodéposition. Le dépôt électrochimique a été réalisé à température ambiante sous tension continue de 30 V et avec un temps de revêtement de 10 min. La solution d'électrolyte était composée du mélange d'isopropoxyde d'aluminium 0.02 M, d'acide stéarique 0.01 M et de solution éthanolique de ZnO 0.9 g/L, différentes solutions ont été fixées à différents volumes d'addition de nanoparticules de ZnO. Dans cette expérience, le diamètre des nanoparticules de ZnO est d'environ 30 nm. La morphologie, l'analyse élémentaire, la composition chimique ainsi que la mouillabilité superficielle des substrats cathodique ont été caractérisées. Le comportement à la corrosion des échantillons revêtus a été réalisé par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et des expériences de polarisation.

6.1.3 Analyse des résultats

6.1.3.1 Effet de la variation de ZnO sur la mouillabilité et la morphologie

La figure 6.1 (a-f) montre les images MEB des couches minces de stéarate d'aluminium modifié par ZnO sur des substrats de cuivre révélant l'évolution de la structure de la morphologie du revêtement avec la quantité croissante de nanoparticules de ZnO.

Comme représenté sur la figure 6.1 (a), quand il n'y a pas de nanoparticules de ZnO dans la solution d'électrolyte, l'angle de contact du revêtement de stéarate d'aluminium est 160.5°. Il est clair que lorsqu'une petite quantité de nanoparticules de ZnO a été ajoutée dans la solution électrolytique, l'angle de contact de l'eau du revêtement va diminuer un peu, comme indiqué dans la figure 6.1 (b) et (c). Lorsque 0.81 et 1.44 mg de nanoparticules de ZnO ont été mélangés dans l'électrolyte, l'isopropoxyde d'aluminium est de 9 ml et l'acide stéarique est de 54 ml, les structures de ces deux revêtements ont des morphologies

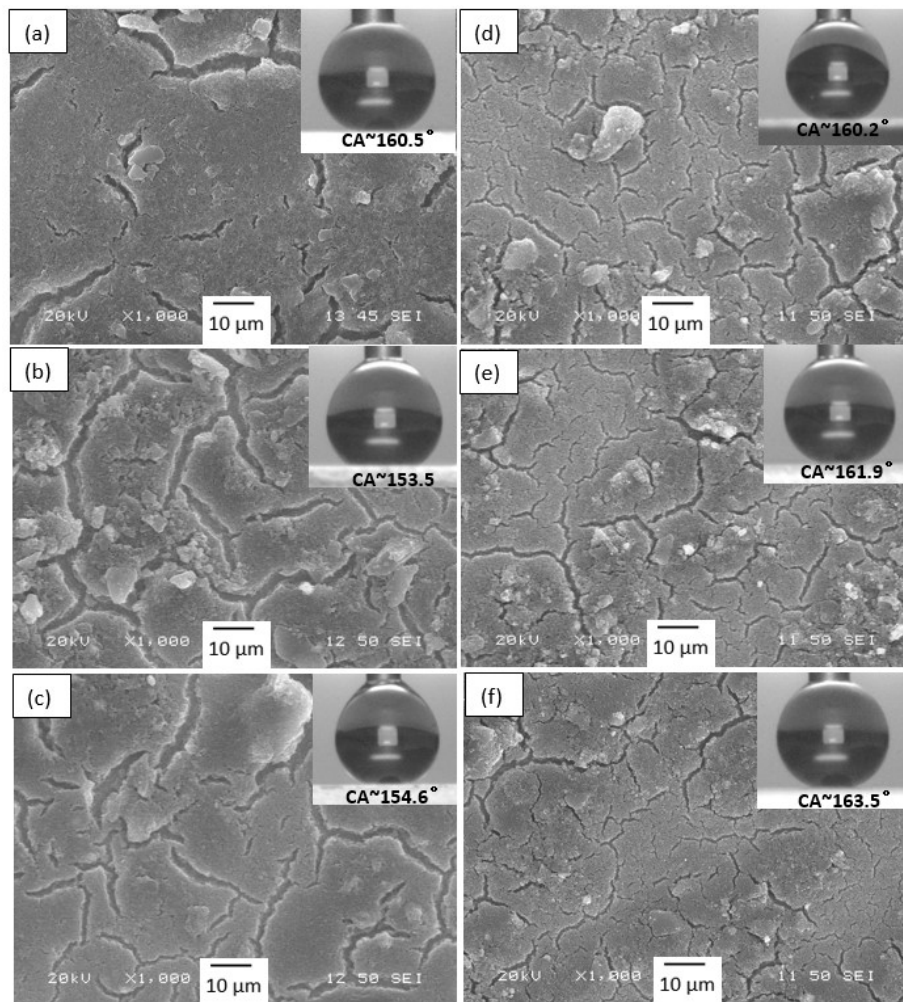


Figure 6.1 Images MEB des nanoparticules de ZnO modifiées couches minces superhydrophobes sur des substrats de cuivre électrodéposés sous la tension continue de 30 V pendant 10 min avec 9 ml d'isopropoxyde d'aluminium 0.02 M et 54 ml d'acide stéarique 0.01 M comme solution électrolytique, le rapport molaire Al/SA est 0.33 , et (a) 0 mg, (b) 0.81 mg, (c) 1.44 mg, (d) 5.4 mg, (e) 7.2 mg et (f) 8.1 mg de nanoparticules de ZnO dans l'électrolyte. Les inserts dans les images sont la goutte d'eau sur les surfaces de cuivre modifiées.

similaires, il y a quelques particules formées et quelques grains répartis régulièrement sur le revêtement. Selon les résultats EDS de ces revêtements, les particules appartiennent au stéarate d'aluminium. La raison pour laquelle l'hydrophobicité réduite après l'ajout de nanoparticules ZnO, peut être que la nature des nanoparticules de ZnO est hydrophile, une démonstration peut être trouvée dans l'article de Ying [71]. Il est rapporté que les films minces de ZnO nanostructurés fonctionnalisés par l'acide stéarate superhydrophobe peuvent être obtenus sur des substrats en aluminium lorsque la température du bain de dépôt est d'environ 50 °C. Alors que dans ce projet, il n'y avait pas de traitement thermique du bain d'électrodéposition. C'est pourquoi la petite quantité de ZnO pourrait affecter négativement l'hydrophobicité du revêtement.

Cependant, lorsque les nanoparticules de ZnO ajoutées ont augmenté à 5.4, 7.2 et 8.1 mg, comme indiqué dans la figure 6.1 (d), (e) et (f), les grains dans les revêtements

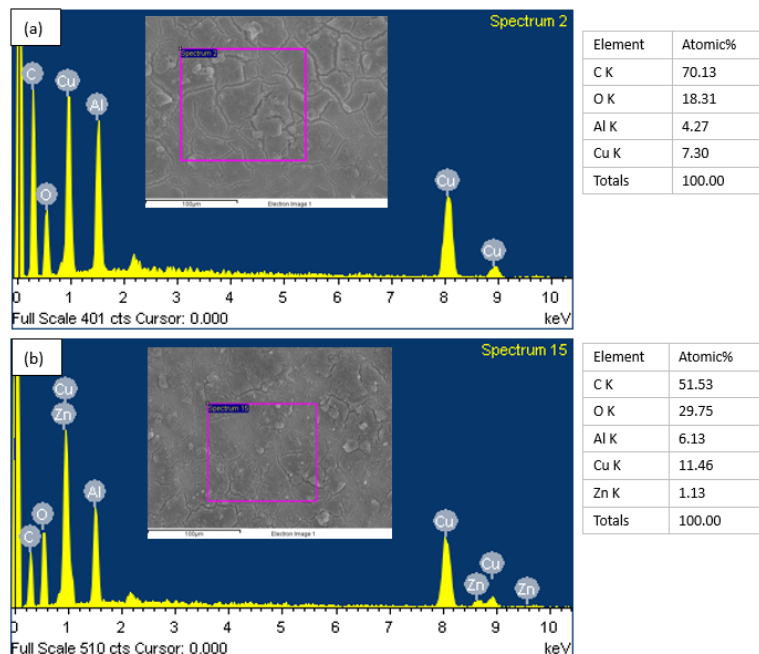


Figure 6.2 Spectres EDS des couches minces superhydrophobes modifiées par ZnO sur des substrats de cuivre, électrodéposés sous la tension continue de 30 V pendant 10 min avec 9 ml d'isopropoxyde d'aluminium 0.02 M et 54 ml d'acide stéarique 0.01 M comme solution électrolytique, le rapport molaire Al/SA est 0.33, il y a (a) 0.81 mg et (b) 8.1 mg de nanoparticules de ZnO dans l'électrolyte, en plus des spectres sont les tableaux du pourcentage atomique correspondant des atomes observés.

deviennent plus fins et plus fins avec l'augmentation de la quantité de nanoparticules ajoutées, résultant en l'augmentation de l'angle de contact de l'eau de 160.2, 161.9 et 163.5°. Une explication possible peut être que les particules de ZnO ont été fonctionnalisées par l'acide stéarate dans le bain lorsqu'elles ont été mélangées par ultrasons, et la formation du ZnO fonctionnalisé par un acide stéarate avec le stéarate d'aluminium réduit la largeur des grains dans la morphologie, puis le revêtement devient plus uniforme et plus fin. A partir du résultat de EDS, nous pouvons voir que lorsque l'ajout de nanoparticules ZnO est de 7.2 et 8.1, l'atome de zinc a été observé (0.85 % and 1.13 %). Figure 6.2 (a) et (b) montrent le résultat EDS du revêtement modifié par ZnO avec une quantité ajoutée de ZnO est 0.81 et 8.1, une légère augmentation de l'atome O et Al a été observée, et aucun atome de Zn observé dans la figure 6.2 (a), le pourcentage atomique de Zn de 1.13% a été démontré figure 6.2 (b). De plus, avec l'augmentation des nanoparticules de ZnO ajoutées dans l'électrolyte, de 0.81 à 8.1, une augmentation du pourcentage atomique d'Al, qui sont 4.27 %, 3.43 %, 4.94 %, 4.61 %, 5.6 % et 6.13 %, correspondant à l'addition de ZnO de 0.81 mg, 1.44 mg, 3.6 mg, 5.4 mg, 7.2 mg et 8.1 mg. Par conséquent, on peut conclure que les certaines quantités de nanoparticules de ZnO (5.4mg, 7.2 mg and 8.1 mg) ont la capacité de favoriser la formation du revêtement de stéarate d'aluminium superhydrophobe sur le substrat de cuivre.

Figure 6.3 (a) montre l'évolution de l'angle de contact par rapport à la quantité ajoutée de nanoparticules de ZnO. On sait que les surfaces de cuivre modifiées avec de l'isopropoxyde d'aluminium et de l'acide stéarique ont une bonne superhydrophobie et une propriété anticorrosion supérieure. Toutes les surfaces modifiées avec de l'isopropoxyde d'aluminium, de l'acide stéarique et des nanoparticules de ZnO restent la superhydrophobie.

Cependant, comme discuté dans le chapitre 5, la surface la plus superhydrophobe fabriquée au rapport molaire Al/SA de 0.33 a un angle de contact de l'eau de 163° , figure 6.3 (a) montre que lorsque 0.81 mg de nanoparticules de ZnO ont été ajoutés dans la solution d'électrolyte, l'angle de contact avec l'eau a diminué de 163° à 154° , la diminution est due au fait que la propriété naturelle des nanoparticules de ZnO est hydrophile. Néanmoins, avec l'augmentation de l'ajout de nanoparticules de ZnO, l'angle de contact de l'eau des surfaces modifiées a également augmenté. Une explication peut être que le film ZnO fonctionnalisé par SA avec le film AlSA a été formé sur le substrat de cuivre, comme montré dans la figure 6.3 (b).

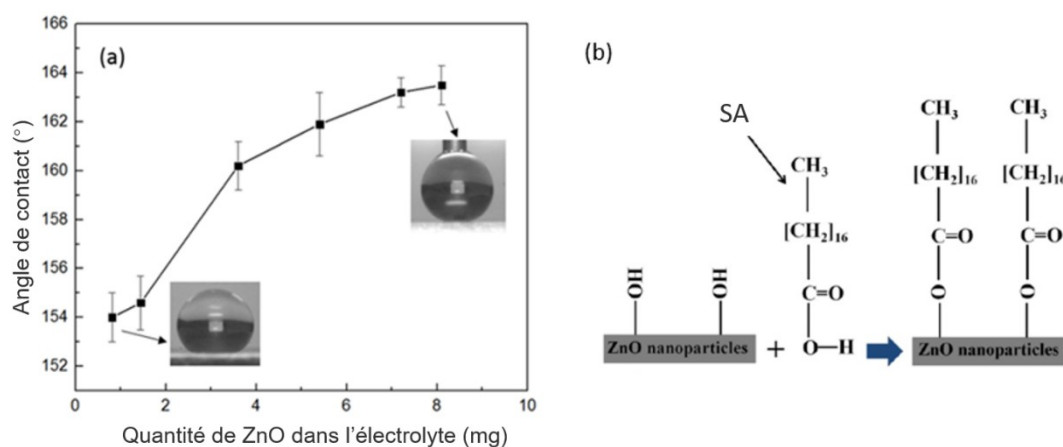


Figure 6.3 (a) Variation de l'angle de contact de l'eau des surfaces modifiées préparées à diverses additions de ZnO. Les images encadrées montrent les gouttes d'eau sur les surfaces de cuivre modifiées respectives. (b) Le graphique schématique de l'interaction entre SA et ZnO.

Figure 6.3 (b) montre le graphique schématique de l'interaction entre SA et ZnO, il montre que les surfaces des nanoparticules ZnO ont été fonctionnalisées par des molécules SA, avec la formation de stéarate de zinc, ce qui peut être référé à la thèse de doctorat de Ying. La liaison -OH sur la surface de ZnO a été remplacée par -COOZn dans l'interaction entre ZnO et SA, ce qui explique la disparition de -OH après ZnO fonctionnalisé par les molécules SA, qui expliquait la disparition de -OH après ZnO fonctionnalisé par les

molécules SA.

Comparé aux spectres de surfaces de cuivre modifiées, déposés uniquement avec AlOx et SA, avec seulement ZnO et SA, avec seulement AlOx et ZnO et déposés avec AlOx, ZnO et SA dans la figure 6.4 (a), on peut constater que le pic -OH à environ 3500 cm^{-1} existe dans les deux films déposés AlOx et ZnO, puisque le pic -OH peut à peine être vu dans le spectre de seulement SA. Il convient de mentionner que lorsqu'il n'y a que des nanoparticules ZnO et SA dans la solution électrolytique, la plupart du revêtement contenant de l'acide stéarique est allé à l'anode, et seulement quelques films de ZnO fonctionnalisés en SA déposés sur la cathode, comme dans la figure 6.4 (b). L'intensité du spectre de la surface de cuivre anodique est beaucoup plus forte que celle de la surface de cuivre cathodique, on peut voir clairement que les pics d'étirages -CH_3 et -CH_2 à environ 2955 cm^{-1} , 2914 cm^{-1} et 2849 cm^{-1} de l'acide stéarique, et aussi le pic -COO à environ 1585 cm^{-1} . Le pic à 1444 cm^{-1} appartient à la vibration d'étirement -CH , le pic à 720 cm^{-1} appartient à la vibration de flexion $\text{-(CH}_2)_n$. Cependant, à partir du spectre de la cathode,

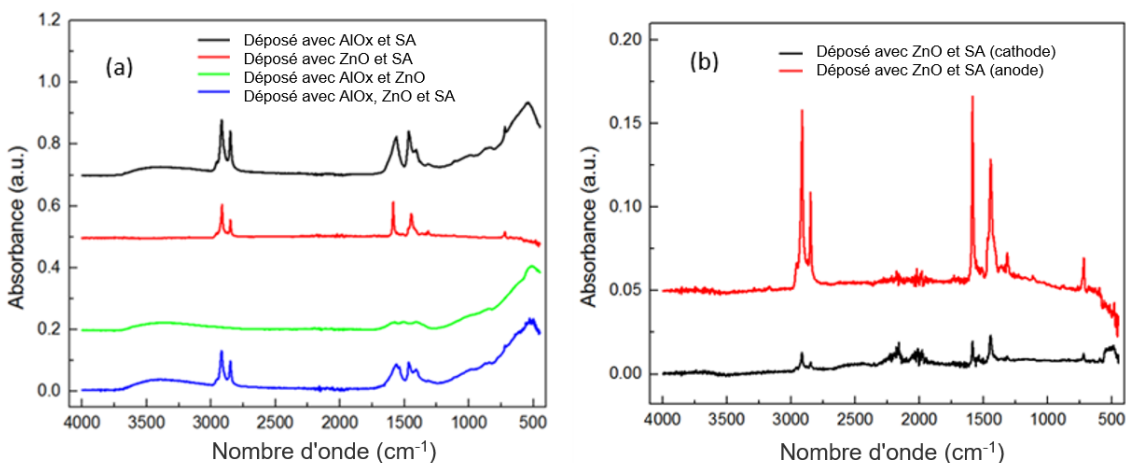


Figure 6.4 (a) Spectre FTIR des différentes surfaces de cuivre cathodiques déposées avec AlOx et SA, avec seulement AlOx et ZnO et déposée avec AlOx, ZnO et SA, ainsi que le spectre de la surface de cuivre anodique déposée uniquement avec ZnO et SA. AlOx est de l'isopropylate d'aluminium, ZnO est des nanoparticules de ZnO et SA est de l'acide stéarique. (b) Spectre FTIR des surfaces de cuivre cathodiques et anodiques modifiées par les nanoparticules de ZnO et l'acide stéarique.

on peut voir que les petits pics à 1400 cm^{-1} et 560 cm^{-1} appartiennent à la liaison de Zn-O. Le spectre de la surface de cuivre cathodique déposée avec AlOx et ZnO montre la liaison Al-O à 1580 cm^{-1} et la liaison Zn-O à environ 1503 cm^{-1} et 1400 cm^{-1} . L'addition d'acide stéarique dans la solution d'électrolyte peut former les films minces AlSA et ZnSA sur le substrat de cuivre cathodique, qui peut être vu dans le spectre de la surface de cuivre déposée avec AlOx, ZnO et SA, le pic -OH est devenu plus large, qui pourrait être attribuée à la liaison OH dans le stéarate d'aluminium et également le stéarate de zinc. Et la liaison COO dans l'acide stéarique a été déplacée vers -COOAl à 1559 cm^{-1} et -COOZn à 1540 cm^{-1} . Un pic plus large autour de 560 cm^{-1} a été trouvé pour être Zn-O et Al-O. Le processus d'électrodéposition peut être vu dans la figure 6.5. Le revêtement recueilli sur le substrat de cuivre cathodique avec l'augmentation du temps de dépôt.

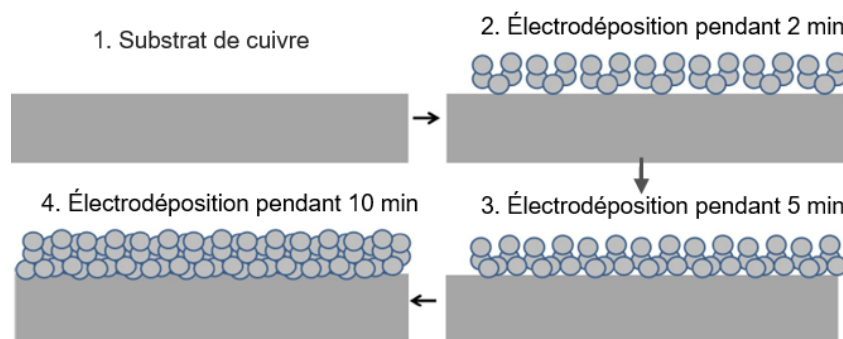


Figure 6.5 Schéma du processus d'électrodéposition du revêtement de stéarate d'aluminium modifié par ZnO sur des surfaces de cuivre avec augmentation du temps de dépôt.

6.1.3.2 Effet de la variation de ZnO sur les propriétés anticorrosion

Afin d'étudier les propriétés anticorrosives des couches minces de stéarate d'aluminium modifié par ZnO superhydrophobe sur des substrats de cuivre, l'essai de corrosion a été réalisé sur les surfaces préparées avec diverses additions de nanoparticules de ZnO dans l'électrolyte. Les valeurs de la résistance de polarisation, de la densité de courant de corrosion et du potentiel de corrosion ont été obtenues après l'immersion des

surfaces de cuivre modifiées dans la solution de NaCl de 3.5 wt. % pendant 1 h, comme indiqué dans la tableau 6.1. Figure 6.6 (a) montre les courbes de polarisation potentiodynamique de films minces de stéarate d'aluminium incorporés avec diverses quantités de nanoparticules de ZnO sur des substrats de cuivre.

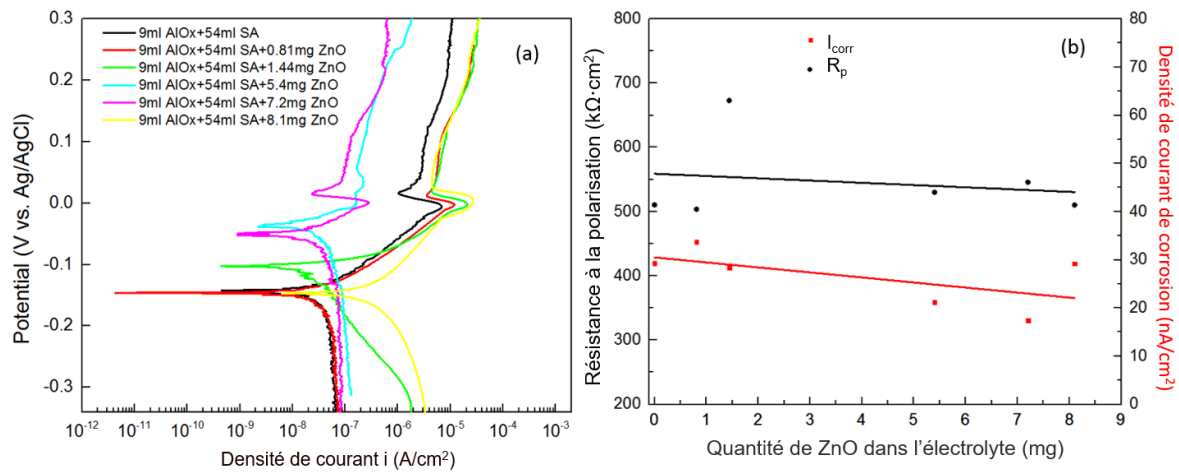


Figure 6.6 (a) Les courbes de polarisation et (b) les évolutions de la résistance de polarisation et de la densité de courant de corrosion des surfaces de cuivre superhydrophobes du stéarate d'aluminium incorporées à 0 mg, 0.81 mg, 1.44 mg, 5.4 mg, 7.2 mg et 8.1 mg de nanoparticules de ZnO.

Tableau 6.1 Les valeurs de la résistance de polarisation (R_p), du potentiel de corrosion (E_{corr}), de la densité de courant de corrosion (I_{corr}) des surfaces de cuivre superhydrophobes déposées dans la solution d'isopropoxyde d'aluminium et d'acide stéarique avec diverses quantités de ZnO.

AlOx(ml)	ZnO(mg)	SA(ml)	$R_p(k\Omega \cdot cm^2)$	$I_{corr}(nA/cm^2)$	$E_{corr}(mV)$
9	0	54	510.2	29.26	-147.2
9	0.81	54	503.8	33.65	-150.7
9	1.44	54	672.8	28.4	-113.2
9	5.4	54	530.2	21.2	-37.9
9	7.2	54	545.7	17.38	-53.5
9	8.1	54	510.2	29.2	-147

Dans le dernier chapitre, nous avons discuté des propriétés anticorrosives des surfaces de cuivre superhydrophobes fabriquées au rapport molaire Al/SA de 0.33, la résistance de polarisation de cette surface optimale est d'environ $961 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Cependant, dans ce chapitre, la résistance moyenne à la polarisation du revêtement de stéarate d'aluminium

superhydrophobe sur le substrat de cuivre est d'environ $510.2 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, ce qui pourrait en raison de la dégradation de la poudre d'AlOx. De la figure 6.6, nous pouvons constater que le potentiel de corrosion a été légèrement augmenté puis diminué avec l'ajout croissant des nanoparticules de ZnO dans l'électrolyte. La résistance de polarisation est $673 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ lorsque l'ajout des nanoparticules de ZnO est 1.44 mg, les valeurs de repos de la résistance de polarisation obtenues sont $510.2 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, $503.8 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, $530.2 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, $545.7 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ et $510.2 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour les surfaces déposées avec les ajouts de ZnO de 0 mg, 0.81 mg, 5.4 mg, 7.2 mg et 8.1 mg, respectivement. Comme nous le savons, la plus grande résistance de polarisation et la plus faible densité de courant de corrosion indiquent des propriétés anticorrosion supérieures des surfaces. Mais ici selon les valeurs de résistance à la polarisation de ces surfaces, on peut le revêtement de stéarate d'aluminium modifié par ZnO a une certaine protection anticorrosion, mais les propriétés ne sont pas aussi bonnes que le revêtement sans ZnO, parce que les nanoparticules ZnO fonctionnalisées par SA ne peuvent pas être capable d'augmenter la résistance du film pour empêcher les ions de pénétrer dans les substrats.

Figure 6.7 montre les images MEB des surfaces de cuivre modifiées par ZnO après le test de corrosion, nous pouvons voir clairement que les taches de corrosion sont présentées sur la surface lorsque l'ajout de nanoparticules ZnO dans l'électrolyte est 1.44 mg, une diminution de l'angle de contact de 154° à 145° a également été observée, ce revêtement n'était plus superhydrophobe après la corrosion. Cependant, lorsque l'addition de ZnO dans l'électrolyte était augmentée à 7.2 mg, ce revêtement présentait une résistance à la corrosion plus élevée, aucun point de corrosion n'était observé et seule une petite diminution de l'angle de contact était détectée. On peut conclure que l'augmentation de l'addition de ZnO

dans l'électrolyte a un effet positif sur la propriété de superhydrophobie et d'anticorrosion des revêtements de stéarate d'aluminium modifié par ZnO.

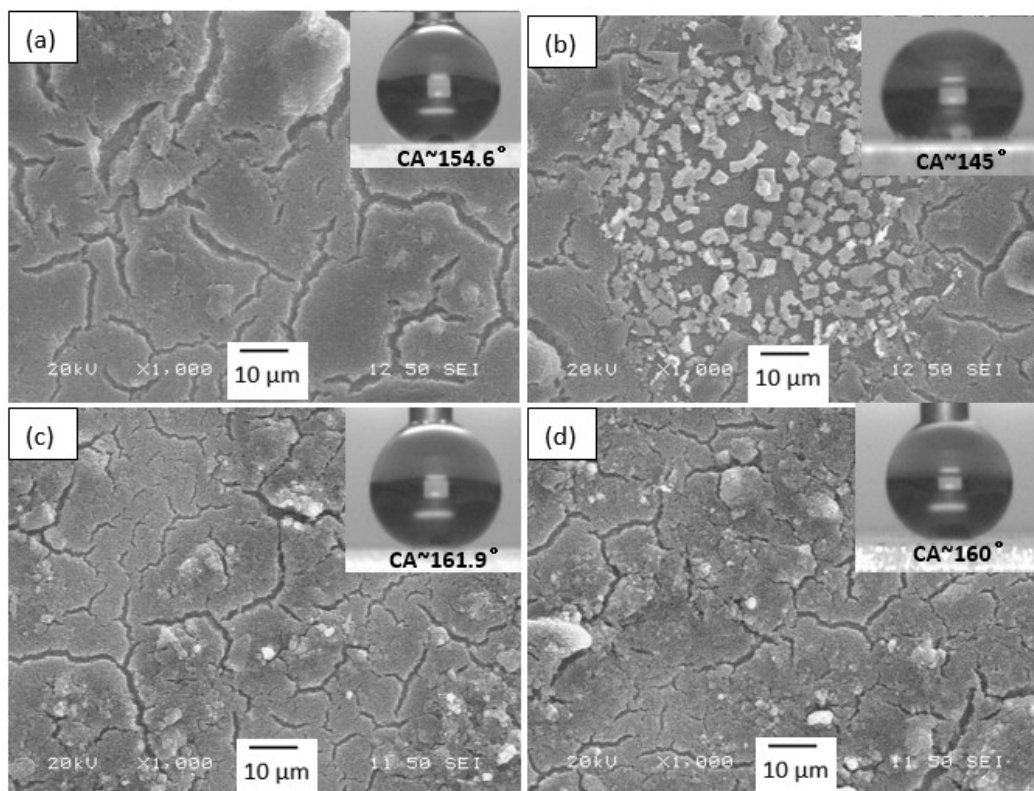


Figure 6.7 Images MEB des revêtements superhydrophobes modifiés par ZnO sur des substrats de cuivre électrodéposés sous la tension continue de 30 V pendant 10 min avec 9 ml d'isopropoxyde d'aluminium (0.02 M) et 54 ml d'acide stéarique (0.01 M) dans la solution d'électrolyte, le rapport molaire Al/SA est de 0.33 avec (a) 1.44 mg, (c) 7.2 mg de nanoparticules de ZnO dans l'électrolyte et les images MEB correspondantes (b), (d) après corrosion. Les inserts dans les images sont les gouttes d'eau sur les surfaces.

6.1.3.3 Effet de la variation d'AlOx sur la mouillabilité et l'analyse chimique

Figure 6.8 (a) démontre l'évolution de l'angle de contact de l'eau des revêtements de stéarate d'aluminium modifié par ZnO électrodéposés avec une quantité croissante d'AlOx dans l'électrolyte sous une tension continue de 30 V pendant 10 min. On peut observer que l'angle de contact des surfaces modifiées augmentait avec l'augmentation de l'AlOx dans l'électrolyte, différent de l'évolution de l'angle de contact avec la quantité de ZnO dans l'électrolyte. L'angle de contact le plus élevé est de 164° lorsque l'AlOx était 8 ml dans

l'électrolyte. La performance superhydrophobe reste la même, même plus d'AlOx a été ajouté dans l'électrolyte. De la formule de l'isopropoxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$), nous pouvons constater que l'augmentation d'AlOx a fourni plus de liaison d'Al-O qui peut être combinée avec l'acide stéarique en formant la structure à longue chaîne dans le revêtement, contribuant aux propriétés de roulement d'eau.

Figure 6.8 (b) montre les spectres FTIR de ces surfaces. Les groupes fonctionnels tels que $-\text{CH}_2$ $-\text{CH}_3$ et $-\text{COOAl}$ $-\text{COOZn}$ ont été marqués dans le graphique. On peut observer que les groupes liés à la superhydrophobie ($-\text{CH}_2$ et $-\text{COOAl}$) augmente avec l'augmentation de la quantité d'AlOx dans l'électrolyte. A partir des graphiques de l'angle de contact en fonction de la quantité d'AlOx et des spectres FTIR, on peut conclure que l'addition d'isopropoxyde d'aluminium dans l'électrolyte a un effet positif sur la performance superhydrophobe des revêtements de stéarate d'aluminium modifiés au ZnO.

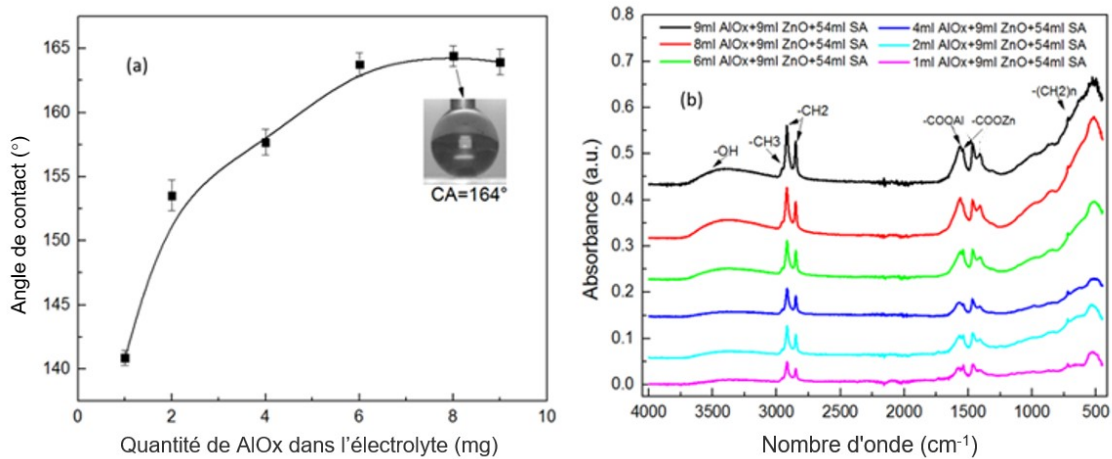


Figure 6.8 (a) Évolution de l'angle de contact avec l'eau et (b) Spectre FTIR des surfaces de cuivre modifiées préparées avec l'AlOx croissant dans l'électrolyte, ces revêtements ont été déposés dans le mélange de 8.1 mg ZnO et 54 ml SA avec 1 ml, 2 ml, 4 ml, 6 ml, 8 ml et 9 ml AlOx, respectivement, sous tension continue de 30 V et avec un temps de dépôt de 10 min. L'image encadrée dans (a) montre la goutte d'eau quand la quantité d'AlOx est de 8 ml.

6.2 Préparation et analyse de la corrosion des revêtements de stéarate d'aluminium superhydrophobe incorporés par $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

6.2.1 Introduction

En tant que technologie traditionnelle, l'électrodéposition d'un revêtement de zinc est habituellement utilisée pour protéger les métaux de la corrosion. Il est bien connu que le procédé d'électrodéposition a été utilisé pour créer des nanostructures poreuses de divers matériaux métalliques pour obtenir la surface superhydrophobe. En tant que méthode commune, le dépôt électrochimique de métal a une grande importance pratique et une large application dans le domaine des revêtements anti-corrosion tels que la protection de composants d'ingénierie. Actuellement, l'électrodéposition du chrome est une méthode efficace pour éviter l'apparition de la corrosion des métaux. Cependant, le bain de placage de la solution de chromate a été interdit en raison de la forte toxicité du chrome (VI), conduisant à une demande de matériau respectueux de l'environnement avec une action protectrice pour le substrat. Afin de surmonter cette limitation, l'électrodéposition de zinc peut être utilisée comme un moyen de produire des structures uniques avec des propriétés améliorées [91]. Une couche composite superhydrophobe a été fabriquée par un processus de dépôt électrochimique et ensuite modifiée avec un film de polypropylène (PP) par Zhang et al. Li et al ont rapporté une méthode de fabrication d'un revêtement de zinc superhydrophobe avec des structures en forme de cratère sur la surface de l'acier du pipeline. La méthode simple et peu coûteuse consistait en l'électrodéposition du revêtement de zinc et la réaction électrochimique dans une solution d'éthanol acide perfluorooctanoïque [92]. Par conséquent, la préparation d'un revêtement de stéarate d'aluminium incorporé au zinc superhydrophobe sur une surface métallique est viable.

6.2.2 Méthodologie

Une électrode de graphite nettoyée de 1 × 2 pouces a été utilisée comme anode,

substrats de cuivre, d'acier et d'aluminium nettoyés utilisés comme cathodes. Le dépôt électrochimique a été réalisé à température ambiante sous tension continue de 30 V. Pendant le dépôt, les substrats ont été séparés à une distance de 1.5 cm. Deux séries d'échantillons ont été préparées pour optimiser les conditions de préparation de la teneur en Zn et le temps de dépôt. Pour l'optimisation de la teneur en Zn, le temps de dépôt est de 10 min, la solution d'électrolyte est composée du mélange de 4 ml d'isopropoxyde d'aluminium (AlOx) 0.02 M, de 48 ml d'acide stéarique (SA) 0.01 M et diverses quantités de solution de ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) de nitrate de zinc éthanolique 0.01 M avec les diverses teneurs en Zn (calculée comme le rapport molaire de Zn/la molaire totale de Zn et Al) de 1.2 %, 2.4 %, 5.8 %, 11.1 %, 15.7 %, 20 %, 33.3 % et 50 %. Pour l'optimisation du temps de dépôt, la teneur en Zn a été fixée à l'optimum (15.7 %), et le temps de dépôt a été choisi comme 1 min, 2 min, 3 min, 5 min, 7 min and 10 min. Après l'optimisation de la teneur en Zn et du temps de dépôt, la condition de préparation optimale a été utilisée pour préparer le revêtement de stéarate d'aluminium incorporé au Zn sur l'acier et le substrat d'Al par le même procédé de fabrication.

La morphologie, l'analyse élémentaire, la composition chimique ainsi que la mouillabilité superficielle des substrats cathodique ont été caractérisées. Le comportement à la corrosion des échantillons revêtus a été réalisé par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et des expériences de polarisation.

6.2.3 Analyse des résultats

6.2.3.1 Analyse de corrosion de l'optimisation de la teneur en Zn dans l'électrolyte

Revêtements de stéarate d'aluminium superhydrophobes incorporés au Zn (Zn-AlSA) fabriqués à partir d' AlOx , SA et $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ fournir une augmentation des performances

anticorrosion avec l'augmentation de la teneur en Zn dans l'électrolyte lors de l'électrodéposition. Après le test de corrosion du circuit ouvert de 30 min et du procédé EIS de 40 min puis de la réaction de polarisation de 11 min, l'évolution de la résistance de transfert de charge et de la résistance de polarisation de tels revêtements peut être vu dans la figure 6.9. Les deux R_{ct} et R_p augmentent avec la teneur en Zn dans l'électrolyte de 1.2 % à 15.7 %. Mais lorsque la teneur en Zn a augmenté à 20 % et 30 %, les tests de corrosion de ces deux revêtements ne peuvent pas être finis (l'analyse de corrosion de polarisation de Tafel n'a montré aucune densité de courant nulle), On peut supposer que ces revêtements ont une propriété anti-corrosion très élevée contre l'eau salée que les ions ne peuvent pas pénétrer dans les substrats de cuivre. Ainsi, à des fins de recherche, nous avons choisi la teneur en Zn 15.7 % dans l'électrolyte comme condition de préparation recherchables optimale.

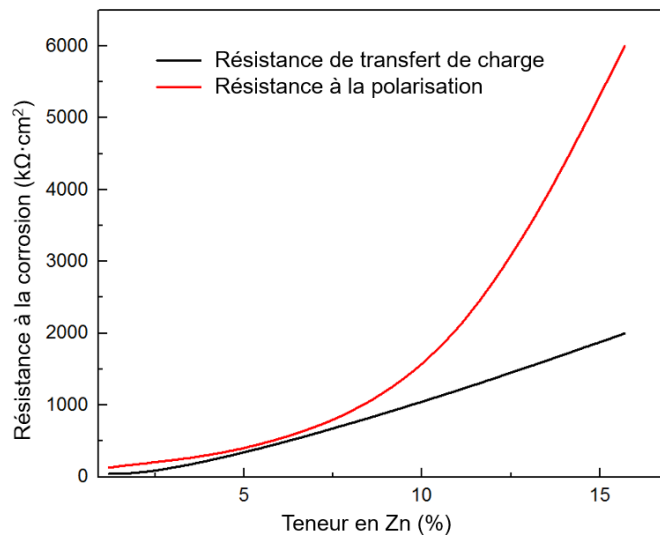


Figure 6.9 Évolution de la résistance au transfert de charge et de la résistance à la polarisation des revêtements de stéarate d'aluminium superhydrophobes incorporés au Zn sur des substrats de cuivre préparés avec la teneur en Zn croissante dans l'électrolyte sous tension continue de 30 V et un temps de dépôt de 10 min.

6.2.3.2 Caractérisation et analyse de corrosion de l'optimisation du temps de dépôt

Les revêtements de stéarate d'aluminium incorporés au Zn superhydrophobes ont été

fabriqués sur des substrats de cuivre déposés avec une teneur en Zn de 15.7 % dans l'électrolyte sous une tension continue de 30 V et revêtus pour divers temps de dépôt, car 15.7 % s'est avéré être le contenu de Zn le plus recherché comme mentionné ci-dessus. Figure 6.10 montre la variation de l'angle de contact des revêtements de stéarate d'aluminium incorporé au Zn superhydrophobe sur des substrats de cuivre par rapport au temps de dépôt, qui comprend la comparaison des échantillons avant et après le test de corrosion. Avant le test de corrosion, les revêtements avec divers temps de revêtement restent hautement superhydrophobes. Cependant, après le test de corrosion, les échantillons fabriqués à 2, 3, 5, 7 min ont perdu la superhydrophobie, seul l'échantillon préparé avec le temps de revêtement de 10 min reste un angle de contact élevé de 153°, ce qui signifie que ce revêtement a une excellente capacité à protéger la surface du cuivre contre l'eau salée.

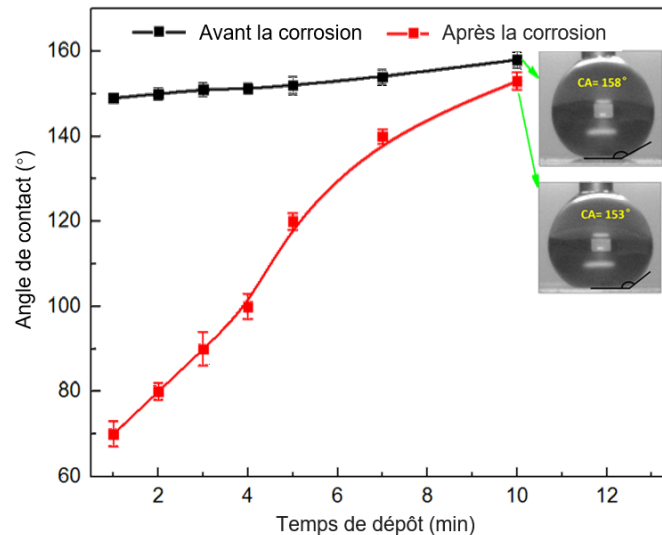


Figure 6.10 Variation de l'angle de contact des revêtements de stéarate d'aluminium incorporés au Zn préparés avec la teneur en zinc de 15.7 % et sous tension continue de 30 V sur des substrats de cuivre varie avec divers temps de dépôt, les inserts représentent les gouttes d'eau sur les surfaces.

La transition des morphologies des revêtements de stéarate d'aluminium incorporés au Zn déposés sur des substrats de cuivre avec une teneur en zinc de 15,7%, sous une tension continue de 30 V avec un temps de dépôt de 5 min et 10 min est montrée dans la

figure 6.11. Nous pouvons voir que la structure du stéarate d'aluminium incorporé au Zn se répartit sur le substrat de cuivre. Par rapport à la structure du stéarate d'aluminium au chapitre 5, l'incorporation de Zn rend la distribution de la structure plus uniforme sur le substrat, nous pouvons voir à partir de l'évolution de la morphologie que la densité de la structure ainsi que la rugosité de la surface augmentent avec l'augmentation du temps de dépôt. De plus, le spectre EDS correspondant à la surface dans le revêtement avec le temps de dépôt de 10 min confirme l'existence de l'atome Zn et Al comme représenté sur la figure 6.11 (c). On peut conclure que le temps de dépôt de 10 min est optimal pour la préparation du revêtement de stéarate d'aluminium incorporé au Zn.

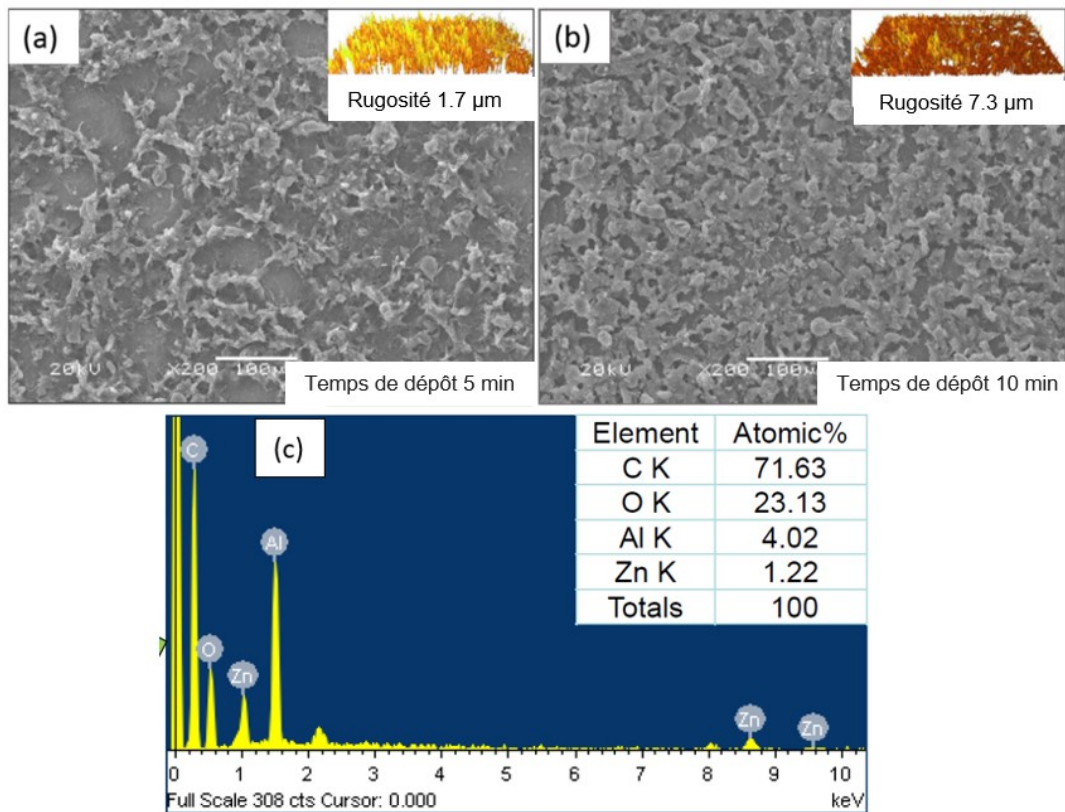


Figure 6.11 Images MEB des revêtements de stéarate d'aluminium incorporés au Zn préparés avec une teneur en zinc de 15.7 % et sous tension continue de 30 V sur des substrats de cuivre changeant avec le temps de dépôt de 5 min (a) et 10 min (b), les inserts dépeignent la rugosité de surface morphologie. EDS spectre (c) de la surface avec le temps de dépôt de 10 min, l'insert montre les pourcentages atomiques.

Les principaux pics de stéarate de zinc dans le revêtement de stéarate d'aluminium incorporé au Zn à partir du spectre XRD comparé au spectre du revêtement de stéarate d'aluminium sur substrat de cuivre sont montrés dans la figure 6.12. De la carte ICDD standard No. 579, nous savons que les pics de stéarate de zinc sont à $2\theta = 6.4, 8.4, 10.6, 19.6$ et 22.6° [93]. Alors que dans la figure 6.12, on peut voir que les pics sont à $6.2, 8.4, 10.5, 19.4$ et 22.5° . Outre ces pics, il y a aussi un pic à 4.2° qui peut également appartenir au stéarate de zinc. Il convient de mentionner que les pics à 43.3° est le pic du substrat de cuivre. On peut également observer qu'aucun pic distinctif n'est montré dans le spectre XRD lorsqu'il n'y a pas d'ion Zn dans le revêtement AISA, ce qui signifie que la structure de stéarate d'aluminium n'a pas de structure cristalline régulière qui puisse être détectée. Il peut être confirmé que l'addition d'ions Zn conduit à la formation de cristaux de stéarate de zinc qui peuvent être détectés par la machine.

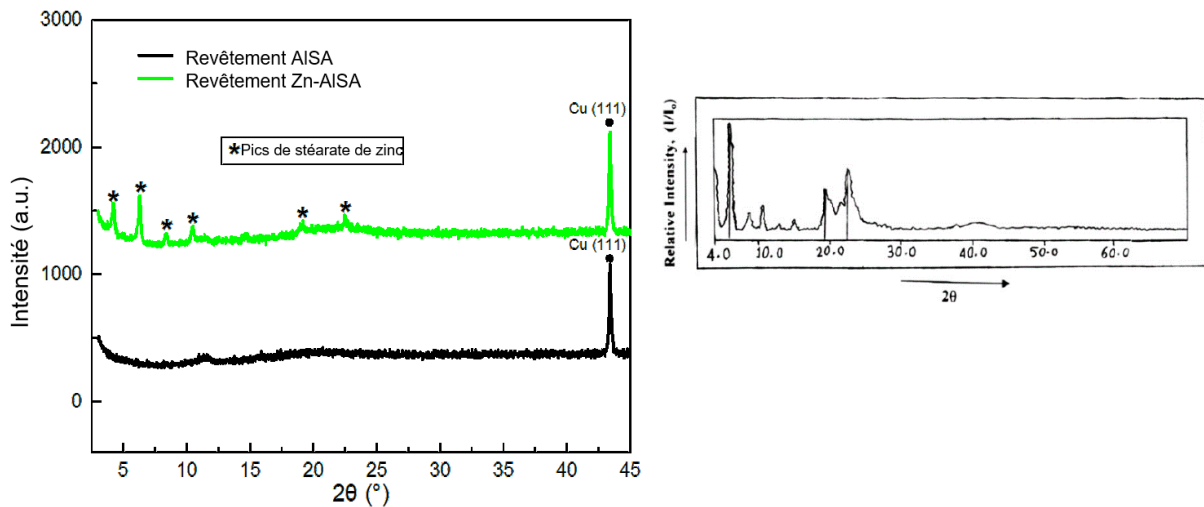


Figure 6.12 Spectres XRD des revêtements de stéarate d'aluminium incorporés au Zn préparés avec une teneur en zinc de 15.7 % et sous tension continue de 30 V sur des substrats de cuivre avec un temps de dépôt de 10 min et le spectre XRD du revêtement de stéarate d'aluminium uniquement sur des substrats de cuivre. Le graphique d'insectes est le spectre XRD du stéarate de zinc de la littérature.

L'analyse de corrosion a été réalisée pour évaluer la capacité anticorrosion des revêtements de stéarate d'aluminium incorporés au Zn préparés à différents temps de dépôt.

Les courbes de polarisation et les diagrammes de Nyquist de ces revêtements sur des substrats de cuivre préparés au temps de dépôt de 2, 5, 7, 10 min avec la tension continue fournie de 30 V et la teneur en Zn dans l'électrolyte sont de 15.7 % sont montrés dans la figure 6.13 (a) et (b). La résistance à la polarisation peut être obtenue à partir de l'équation de Stern-Geary: $R_p = \beta a \beta c / (2.3 I_{corr} (\beta a + \beta c))$. La résistance de transfert de charge est le diamètre du demi-cercle de la courbe de Nyquist. Les valeurs de la résistance de polarisation et de la résistance de transfert de charge sont insérées dans les deux graphiques. On peut conclure que la résistance à la polarisation et la résistance au transfert de charge des revêtements Zn-AlSA augmentent avec l'augmentation du temps de dépôt, ce qui confirme également que la condition de préparation avec le temps de dépôt de 10 min est la condition optimale pour la fabrication de stéarate d'aluminium incorporé au Zn sur des substrats de cuivre. Il convient de mentionner que le revêtement Zn-AlSA préparé au temps de dépôt de 20 min n'a pas présenté de courant nul pendant le test de polarisation (aucune résistance de polarisation n'a été obtenue), en raison de l'épaisseur et de la compacité élevées du revêtement. La résistance de polarisation optimale obtenue à partir du

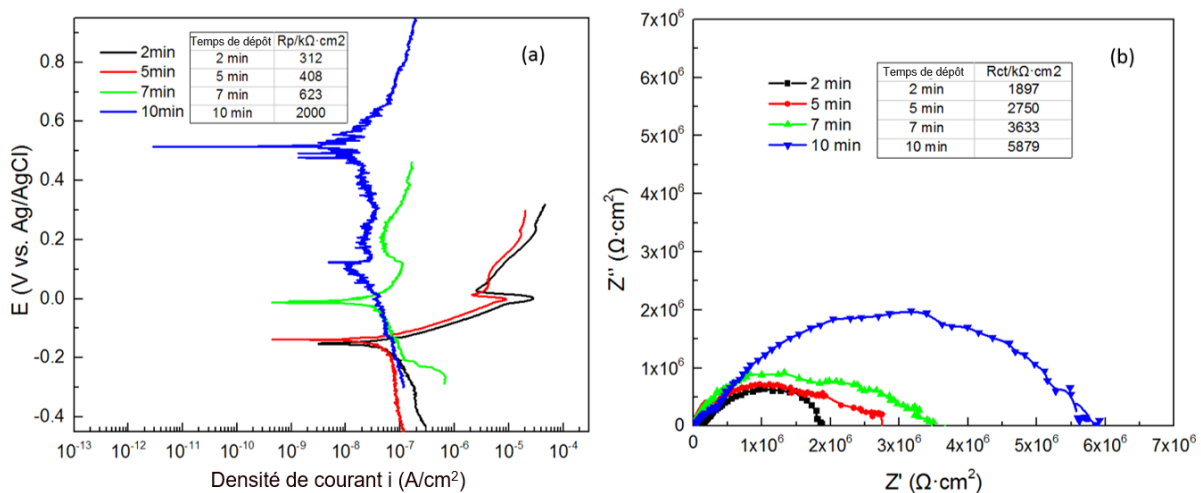


Figure 6.13 Courbes de polarisation (a) et courbes de Nyquist (b) des revêtements de stéarate d'aluminium incorporé au Zn préparés avec une teneur en zinc de 15.7 % et sous tension continue de 30 V sur des substrats de cuivre avec différents temps de dépôt. Les tableaux d'insertion représentent les valeurs de résistance correspondantes.

revêtement de 10 min est $2000 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, qui est deux fois plus grande que la résistance de polarisation optimale obtenue à partir du revêtement de stéarate d'aluminium, qui est préparé au rapport molaire Al/SA de 0.33 avec le temps de dépôt de 10 min et la tension appliquée de 30 V. La résistance de transfert de charge optimale obtenue à partir du revêtement Zn-AlSA de 10 min est $5879 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, presque 300 fois plus grande que la résistance de transfert de charge du substrat de cuivre nu ($20 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$). Il convient de mentionner que la résistance de transfert de charge est la résistance de la réaction à la limite de la fréquence infinie et de la perturbation AC d'amplitude nulle, à l'exception de la capacité de double couche et de la résistance de la solution. En pratique, c'est à haute fréquence et petite perturbation d'amplitude, tandis que la résistance de polarisation est la résistance de réaction à la limite de fréquence zéro et de perturbation d'amplitude nulle, elle est à basse fréquence et perturbation de faible amplitude. Si nous regardons une réaction très simple, R_{ct} et R_p auront la même valeur, car la réaction peut être modélisée par une simple résistance. Il a la même valeur à n'importe quelle fréquence. Mais pour les réactions complexes, R_{ct} et R_p sont différents. Dans le plan complexe (Nyquist), la résistance de transfert de charge sera l'endroit où la boucle de fréquence moyenne atteint l'axe réel, la résistance de polarisation sera où la boucle basse fréquence atteint l'axe réel. Cependant, dans notre système de corrosion, des réactions très compliquées se sont produites sur l'interface entre le revêtement superhydrophobe et l'eau salée, ce qui explique pourquoi la résistance de transfert de charge est bien supérieure à la résistance de polarisation.

6.2.3.3 Études de corrosion des revêtements superhydrophobes de Zn-AlSA sur des substrats en acier et en aluminium

Le revêtement Zn-AlSA superhydrophobe a été préparé avec la condition optimale sur un substrat en acier pour observer les performances de protection contre la corrosion pour la surface de l'acier. Selon la recherche précédente, nous avons trouvé que la condition de préparation optimale du revêtement Zn-AlSA était de 15.7% Zn dans l'électrolyte (mélange éthanolique de stéarate de zinc, isopropoxyde d'aluminium et acide stéarique) et 10min de revêtement lorsque la tension appliquée est de 30 V. Figure 6.14 montre l'évolution de la morphologie du revêtement Zn-AlSA sur le substrat en acier avant et après essai de corrosion. La morphologie du revêtement n'a pas trop changé après le test de corrosion, ce qui signifie qu'il n'y a pas eu de dommages de corrosion visibles après l'analyse de polarisation. L'angle de contact du revêtement était de 157° avant la corrosion, tandis que l'angle de contact était légèrement réduit à 154° , restant superhydrophobie après l'analyse de la corrosion. On peut en déduire que le revêtement Zn-AlSA a la capacité de protéger la surface de l'acier contre la corrosion par l'eau salée.

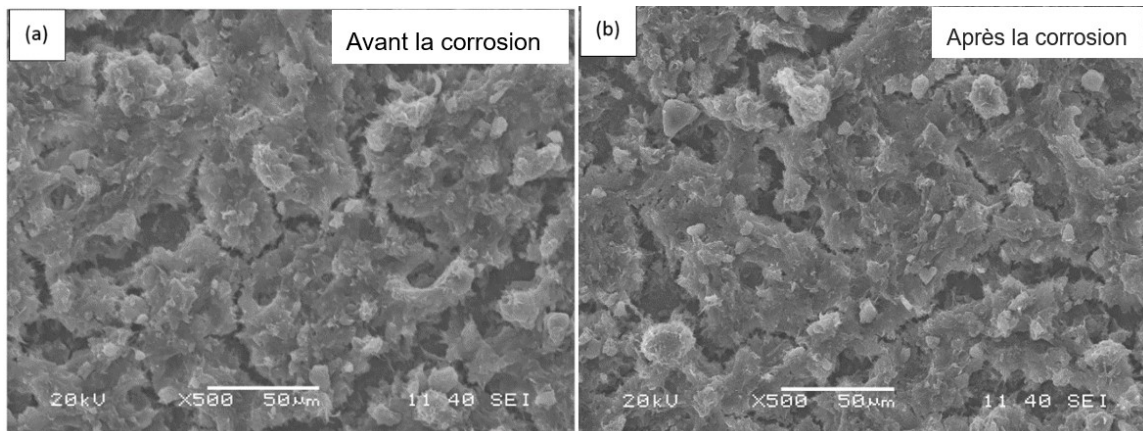


Figure 6.14 Images MEB du revêtement Zn-AlSA préparé à la teneur en Zn de 15.7 % dans l'électrolyte et tension appliquée de 30 V avec le temps de dépôt de 10 min sur substrat d'acier avant (a) et après (b) le test de corrosion.

Figure 6.15 (a) représente le diagramme de Nyquist du revêtement superhydrophobe Zn-AlSA sur le substrat d'acier à partir de l'analyse EIS. La résistance de transfert de charge obtenue à partir de l'intrigue est autour de $6 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$, qui est 12000 fois plus grand que

celui de l'acier nu ($500 \Omega \cdot \text{cm}^2$). L'immense résistance de transfert de charge contre l'eau salée démontre l'excellente performance de prévention de la corrosion pour le substrat en acier. Cependant, comme dans le cas du revêtement de stéarate d'aluminium sur aluminium, le revêtement de stéarate d'aluminium incorporé au Zn a la barrière anticorrosion qui peut protéger le substrat en acier contre les dommages de polarisation, ce qui fait qu'il n'y a pas de potentiel de courant nul pour compléter le traitement de raccord Tafel comme indiqué dans la figure 6.15 (b). L'analyse de la corrosion montre que ce revêtement a une bonne propriété anticorrosion sur le substrat en acier.

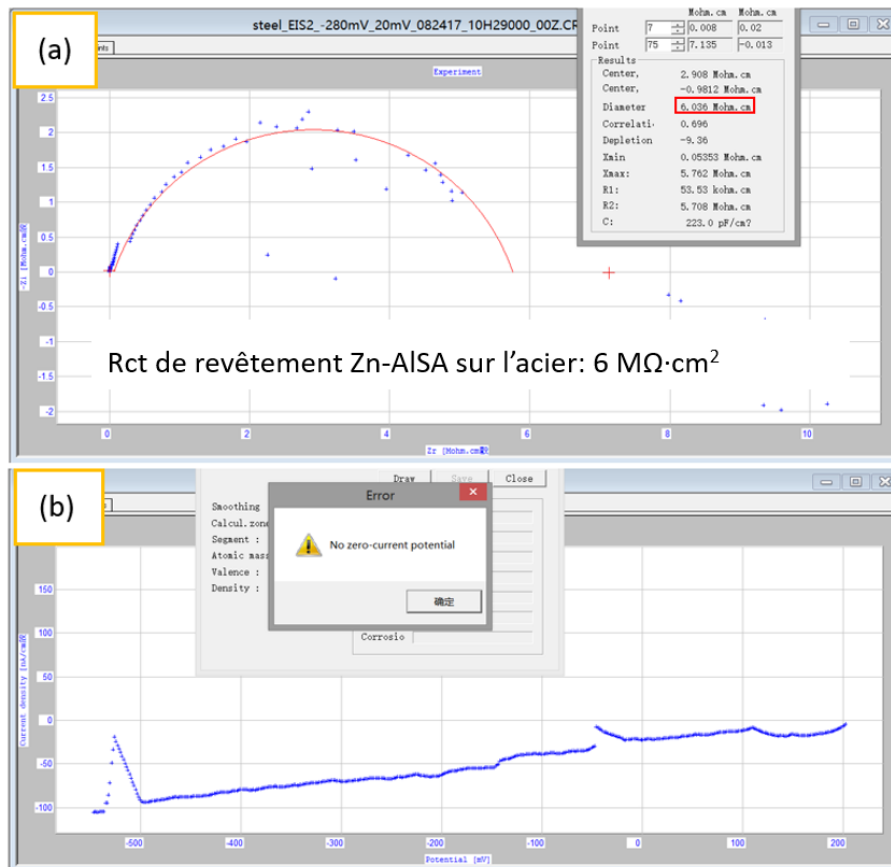


Figure 6.15 (a) Diagramme de Nyquist et (b) courbe de polarisation du revêtement Zn-AlSA optimal sur substrat en acier.

Le revêtement Zn-AlSA superhydrophobe optimal a également été préparé sur le substrat en alliage d'aluminium pour observer les performances de protection sur le substrat

en aluminium. Figure 6.16 montre les morphologies du revêtement Zn-AlSA superhydrophobe optimal sur un substrat en alliage d'aluminium grave. Par rapport au revêtement Zn-AlSA sur substrat de cuivre mentionné ci-dessus, ce revêtement sur substrat d'aluminium a une structure caractéristique similaire mais plus grande qui augmente la profondeur de piégeage de l'air, ce qui peut causer moins de surface en contact avec le substrat solide. Comme montré sur la figure, l'angle de contact de l'eau d'un tel revêtement sur des substrats en aluminium est de 160° , ce qui démontre une bonne superhydrophobie et potentiellement une bonne propriété anticorrosion en raison de la structure incorporée spéciale.

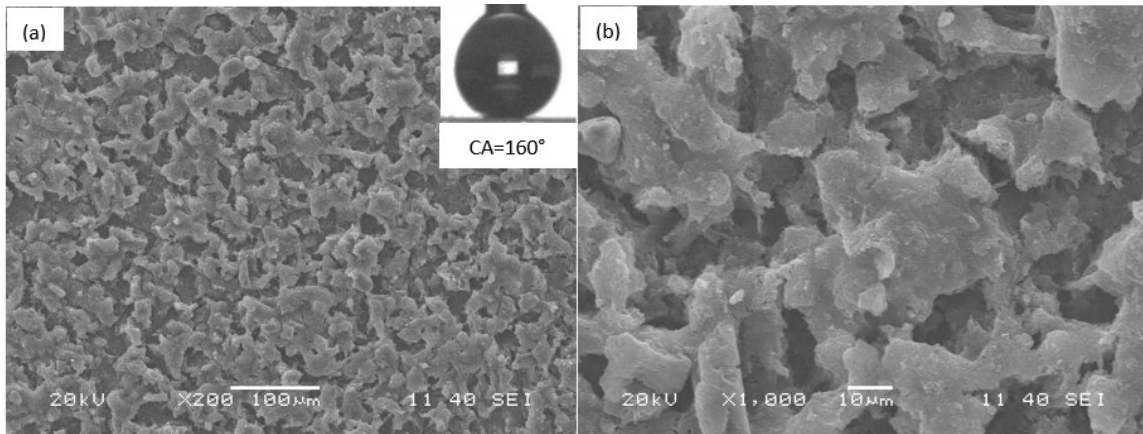


Figure 6.16 Images MEB du revêtement Zn-AlSA superhydrophobe optimal sur le substrat Al avec la résolution de (a) 200 et (b) 1000. L'insert représente la goutte d'eau sur le substrat.

Figure 6.17 montre les spectres FTIR des revêtements Zn-AlSA superhydrophobes avec le temps de revêtement de 5 min et 10 min sur des substrats en cuivre ainsi que le même revêtement sur le substrat en alliage d'aluminium avant et après la corrosion. Du point de vue de l'intensité de pointe globale, nous pouvons voir que le revêtement de 10 min sur substrat de cuivre a une intensité plus élevée que le revêtement de 5 min. Cependant, le revêtement sur substrat d'aluminium a l'intensité de pic la plus élevée, ce qui signifie que lorsque le temps de dépôt est le même (10 min), plus de matériaux composites ont tendance

à se déposer sur le substrat d'aluminium puis le substrat de cuivre. De plus, il ressort de la figure que l'intensité maximale globale de tous les revêtements diminue dans une certaine mesure après le test de corrosion, tandis que la diminution du revêtement de 10min sur le substrat en aluminium est le moins, ce qui signifie également que plus de matériau de revêtement peut 'survivre' après l'essai de corrosion de polarisation fournissant une bonne protection contre la corrosion pour le substrat en alliage d'aluminium.

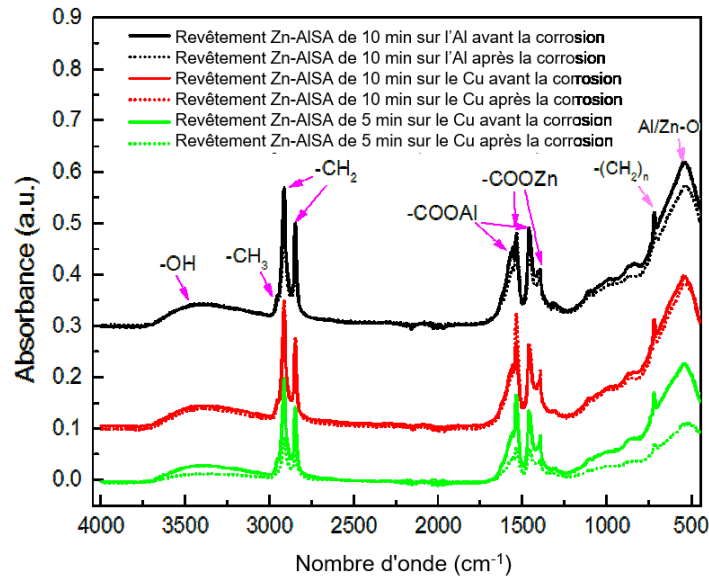


Figure 6.17 Spectres FTIR des revêtements Zn-AISA sur les substrats Cu et Al avant et après le test de corrosion.

Figure 6.18 (a) montre la comparaison des spectres FTIR de trois revêtements différents sur des substrats de cuivre: le revêtement de stéarate d'aluminium optimal sur un substrat de cuivre préparé avec un rapport molaire Al/SA de 0.33, la tension appliquée est de 30 V et le temps de dépôt est de 10 min; le revêtement de stéarate d'aluminium modifié par ZnO sur substrat de cuivre préparé avec 8.1 mg de nanoparticules de ZnO dans le revêtement, la tension appliquée est de 30 V et le temps de revêtement est de 10 min; le revêtement de stéarate d'aluminium incorporé au Zn sur un substrat de cuivre préparé à la teneur en Zn de 15.7 %, la tension appliquée est de 30 V et le temps de revêtement est de

10 min. On peut voir clairement sur la figure que lorsqu'il n'y a que du stéarate d'aluminium dans le revêtement, un seul pic de COO-Al peut être vu à environ 1561 cm^{-1} . Après la modification avec des nanoparticules de ZnO, le nouveau pic de COO-Zn montré au nombre d'onde de 1541 cm^{-1} à côté du pic de COO-Al. Quand l'ion Zn^{2+} a été ajouté dans le revêtement, le COO-Zn existe toujours à la même position, mais il y a un autre nouveau pic qui a un nombre d'onde plus élevé à côté du pic de COO-Al. On peut supposer que ce pic appartient au groupe fonctionnel de COOAl-Zn selon le mécanisme de formation du revêtement de stéarate d'aluminium incorporé au Zn qui peut être vu dans la figure 6.18 (b), la combinaison de Al-O- et Zn- forme le groupe fonctionnel de COOAl-Zn démontré dans le spectre FTIR correspondant.

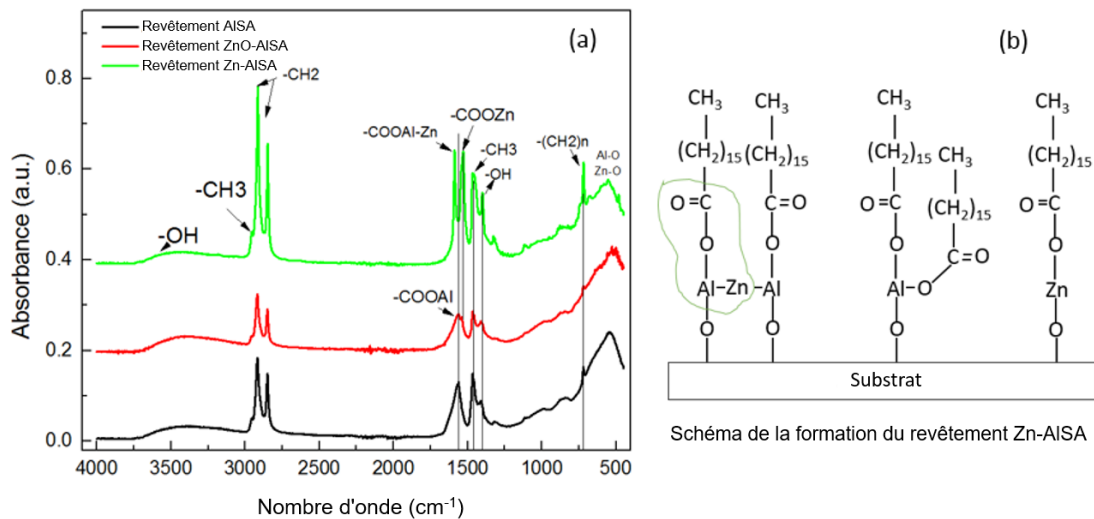


Figure 6.18 (a) Spectres FTIR des surfaces de cuivre cathodiques déposées avec AlOx et SA, avec seulement AlOx, SA et ZnO et déposées avec AlOx, SA et Zn (NO₃)₂. (b) Schéma de formation d'un revêtement de stéarate d'aluminium incorporé au Zn.

Lorsque la condition de préparation optimale a été utilisée pour fabriquer le revêtement de Zn-AlSA superhydrophobe sur le substrat en alliage d'aluminium, le revêtement est soudainement devenu non corrosif pour l'eau salée. Figure 6.19 (a) montre les courbes de Bode du revêtement Zn-AlSA sur substrat d'aluminium avec différents temps d'immersion dans l'eau salée, comme nous le savons, le plus élevé $|Z|$ au domaine

basse fréquence affiche la résistance à la corrosion plus élevée et la meilleure propriété anticorrosion. Le R_{ct} du substrat en aluminium tel que reçu est $50 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$. On peut observer que la protection contre la corrosion se dégrade avec l'augmentation du temps d'immersion dans l'eau salée, qui peut également être trouvé dans la courbe ajustée de R_{ct} avec le temps d'immersion indiqué dans la figure 6.19 (b).

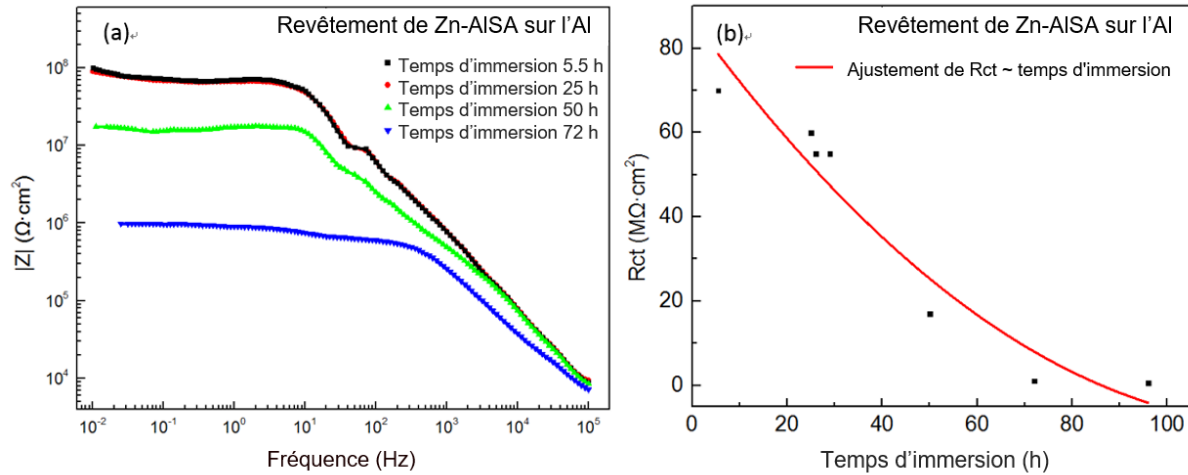


Figure 6.19 Bode parcelles (a) de revêtement Zn-AlSA préparé sur substrat Al avec la teneur en zinc de 15.7%, tension continue de 30 V et le temps de dépôt de 10 min immergé dans l'eau salée pendant 5, 5h, 25h, 50h et 72h. courbe ajustée (B) de la résistance de transfert de charge avec le temps d'immersion.

La courbe de polarisation du revêtement Zn-AlSA superhydrophobe sur substrat d'aluminium après l'immersion dans la solution de NaCl pendant 96 h est montrée dans la figure 6.20, à partir du résultat de l'ajustement de Tafel (tableau d'insertion), nous pouvons voir que la résistance de polarisation de ce revêtement sur le substrat en aluminium est $4.02 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$, ce qui démontre une excellente propriété anticorrosion par rapport à la résistance de polarisation du substrat en aluminium nu ($155 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$). En outre, nous pouvons voir que le taux de corrosion est très faible (16.58 nm/an), ce qui signifie que ce Zn-AlSA superhydrophobe peut protéger la surface de l'aluminium pendant longtemps dans l'environnement corrosif.

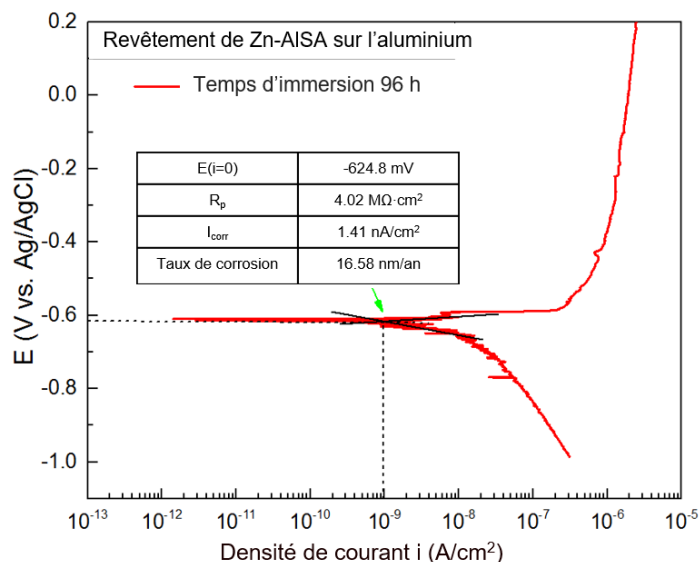


Figure 6.20 Courbe de polarisation de Tafel du revêtement Zn-AlSA préparé avec la teneur en zinc de 15.7 % et sous la tension continue de 30 V sur le substrat en aluminium lorsqu'il est immergé dans la solution de NaCl pendant 96 h.

6.3 Conclusions

Des revêtements de stéarate d'aluminium modifié aux nanoparticules d'oxyde de zinc superhydrophobe (ZnO_AISA) ont été préparés sur des substrats de cuivre par le procédé d'électrodéposition. Ces revêtements fabriqués sur des substrats de cuivre démontrent également superhydrophobie, il peut être déduit par la mesure de mouillabilité que l'hydrophobicité de tels revêtements augmente avec l'augmentation de la teneur en ZnO dans la solution d'électrolyte.

Des revêtements de stéarate d'aluminium (Zn-AISA) superhydrophobes incorporés au Zn ont été fabriqués sur des substrats de cuivre, d'acier et d'aluminium par un procédé d'électrodéposition. Les revêtements Zn-AISA superhydrophobes sur des substrats en cuivre possèdent d'excellentes propriétés anticorrosion. On peut constater que la résistance de polarisation et la résistance de transfert de charge des revêtements Zn-AISA sur des substrats de cuivre augmentent avec l'augmentation du temps de dépôt pendant le processus

de dépôt. Le temps de dépôt optimal pour la préparation d'un tel revêtement est de 10 minutes lorsque la teneur en Zn^{2+} dans la solution d'électrolyte est de 15.7 % et la tension de revêtement est de 30V. Le revêtement Zn-AlSA superhydrophobe préparé sur un substrat en acier nettoyé avec la condition de préparation optimale présente également une bonne protection de corrosion contre l'eau salée. Le revêtement Zn-AlSA superhydrophobe préparé sur substrat d'aluminium avec la condition de préparation optimale fournit une propriété anticorrosion supérieure pour le substrat en alliage d'aluminium.

Références:

- [1] N. Xu, D. K. Sarkar, X. Grant Chen *et al.*, "Superhydrophobic copper stearate/copper oxide thin films by a simple one-step electrochemical process and their corrosion resistance properties," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 42, pp. 35466-35478, 2016.
- [2] R. N. Wenzel, "RESISTANCE OF SOLID SURFACES TO WETTING BY WATER," *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 28, no. 8, pp. 988-994, 1936/08/01, 1936.
- [3] A. B. D. Cassie, and S. Baxter, "Wettability of porous surfaces," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 40, no. 0, pp. 546-551, 1944.
- [4] W. Barthlott, and C. Neinhuis, "Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces," *Planta*, vol. 202, no. 1, pp. 1-8, 1997.
- [5] J. D. Brassard, D. K. Sarkar, J. Perron *et al.*, "Nano-micro structured superhydrophobic zinc coating on steel for prevention of corrosion and ice adhesion," *J Colloid Interface Sci*, vol. 447, pp. 240-7, Jun 1, 2015.
- [6] Y. Huang, D. K. Sarkar, and X. G. Chen, "A one-step process to engineer superhydrophobic copper surfaces," *Materials Letters*, vol. 64, no. 24, pp. 2722-2724, 2010.
- [7] L. Wu, J. Zhang, B. Li *et al.*, "Facile preparation of super durable superhydrophobic materials," *J Colloid Interface Sci*, vol. 432, pp. 31-42, Oct 15, 2014.
- [8] M. Zhou, X. Pang, L. Wei *et al.*, "Insitu grown superhydrophobic Zn-Al layered double hydroxides films on magnesium alloy to improve corrosion properties," *Applied Surface Science*, vol. 337, pp. 172-177, 2015.
- [9] J. D. Brassard, D. K. Sarkar, and J. Perron, "Synthesis of monodisperse fluorinated silica nanoparticles and their superhydrophobic thin films," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 3, no. 9, pp. 3583-8, Sep, 2011.
- [10] P. Pi, K. Hou, C. Zhou *et al.*, "Superhydrophobic Cu₂S@Cu₂O film on copper surface fabricated by a facile chemical bath deposition method and its application in oil-water separation," *Applied Surface Science*, 2016.
- [11] J. Tam, G. Palumbo, and U. Erb, "Recent Advances in Superhydrophobic Electrodeposits," *Materials*, vol. 9, no. 3, pp. 151, 2016.
- [12] Z. Chen, F. Li, L. Hao *et al.*, "One-step electrodeposition process to fabricate cathodic superhydrophobic surface," *Applied Surface Science*, vol. 258, no. 4, pp. 1395-1398, 2011/12/01/, 2011.
- [13] Z. Chen, L. Hao, and C. Chen, "A fast electrodeposition method for fabrication of lanthanum superhydrophobic surface with hierarchical micro-nanostructures," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 401, pp. 1-7, 2012.
- [14] N. Xu, D. K. Sarkar, X. G. Chen *et al.*, "Corrosion performance of superhydrophobic nickel stearate/nickel hydroxide thin films on aluminum alloy by a simple one-step electrodeposition process," *Surface and Coatings Technology*, vol. 302, pp. 173-184, 2016.
- [15] T. Hang, A. Hu, H. Ling *et al.*, "Super-hydrophobic nickel films with micro-nano hierarchical structure prepared by electrodeposition," *Applied Surface Science*, vol. 256, no. 8, pp. 2400-2404, 2/1/, 2010.
- [16] G. He, S. Lu, W. Xu *et al.*, "Controllable growth of durable superhydrophobic coatings on a copper substrate via electrodeposition," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, no. 16, pp. 10871-10880, 2015.
- [17] G. Pulletikurthi, B. Bödecker, A. Borodin *et al.*, "Electrodeposition of Al from a 1-butylpyrrolidine-AlCl₃ ionic liquid," *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 25, no. 6, pp. 603-611, 2015.
- [18] S.-E. Wulf, W. Krauss, and J. Konys, "Corrosion resistance of Al-based coatings in flowing Pb-15.7Li produced by aluminum electrodeposition from ionic liquids," *Nuclear Materials and Energy*, 2016.
- [19] Y. Sato, and K. Azumi, "Al-Zn co-electrodeposition by a double counter electrode electrodeposition system from an AlCl₃-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid bath," *Surface and Coatings Technology*, vol. 286, pp. 256-261, 2016.

- [20] X. Tian, T. Verho, and R. H. A. Ras, "Moving superhydrophobic surfaces toward real-world applications," *Science*, vol. 352, no. 6282, pp. 142-143, 2016.
- [21] T. M. Schutzius, S. Jung, T. Maitra *et al.*, "Spontaneous droplet trampolining on rigid superhydrophobic surfaces," *Nature*, vol. 527, no. 7576, pp. 82, 2015.
- [22] Y. Lai, Y. Tang, J. Gong *et al.*, "Transparent superhydrophobic/superhydrophilic TiO₂-based coatings for self-cleaning and anti-fogging," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, no. 15, pp. 7420-7426, 2012.
- [23] Z. Zuo, R. Liao, X. Zhao *et al.*, "Anti-frosting performance of superhydrophobic surface with ZnO nanorods," *Applied Thermal Engineering*, vol. 110, pp. 39-48, 2017/01/05/, 2017.
- [24] L. B. Boinovich, A. M. Emelyanenko, V. K. Ivanov *et al.*, "Durable Icephobic Coating for Stainless Steel," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 5, no. 7, pp. 2549-2554, 2013/04/10, 2013.
- [25] Y.-B. Park, H. Im, M. Im *et al.*, "Self-cleaning effect of highly water-repellent microshell structures for solar cell applications," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, no. 3, pp. 633-636, 2011.
- [26] M. Nosonovsky, "Slippery when wetted," *Nature*, vol. 477, pp. 412, 09/21/online, 2011.
- [27] M. A. Samaha, H. V. Tafreshi, and M. Gad-el-Hak, "Superhydrophobic surfaces: From the lotus leaf to the submarine," *Comptes Rendus Mécanique*, vol. 340, no. 1, pp. 18-34, 2012/01/01/, 2012.
- [28] T. Sun, H. Tan, D. Han *et al.*, "No platelet can adhere--largely improved blood compatibility on nanostructured superhydrophobic surfaces," *Small*, vol. 1, no. 10, pp. 959-63, Oct, 2005.
- [29] M. F. Montemor, "Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances," *Surface and Coatings Technology*, vol. 258, pp. 17-37, 2014/11/15/, 2014.
- [30] A. M. A. Mohamed, A. M. Abdullah, and N. A. Younan, "Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces: A review," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 8, no. 6, pp. 749-765, 2015/11/01/, 2015.
- [31] G. Zhao, J. Li, Y. Huang *et al.*, "Robust Ni/WC superhydrophobic surfaces by electrodeposition," *RSC Advances*, vol. 7, no. 71, pp. 44896-44903, 2017.
- [32] J. Xiong, D. K. Sarkar, and X. G. Chen, "Superhydrophobic honeycomb-like cobalt stearate thin films on aluminum with excellent anti-corrosion properties," *Applied Surface Science*, vol. 407, pp. 361-370, 2017.
- [33] S. Kango, S. Kalia, A. Celli *et al.*, "Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites—A review," *Progress in Polymer Science*, vol. 38, no. 8, pp. 1232-1261, 2013/08/01/, 2013.
- [34] Y. Fang, X. Jiang, X.-G. Sun *et al.*, "New ionic liquids based on the complexation of dipropyl sulfide and AlCl₃ for electrodeposition of aluminum," *Chemical Communications*, vol. 51, no. 68, pp. 13286-13289, 2015.
- [35] S.-E. Wulf, W. Krauss, and J. Konys, "Comparison of coating processes in the development of aluminum-based barriers for blanket applications," *Fusion Engineering and Design*, vol. 89, no. 9, pp. 2368-2372, 2014.
- [36] F. Oukati Sadeq, M. Sharifitabar, and M. Shafiee Afarani, "Synthesis of Ti-Si-Al coatings on the surface of Ti-6Al-4V alloy via hot dip siliconizing route," *Surface and Coatings Technology*, vol. 337, pp. 349-356, 3/15/, 2018.
- [37] X. Fan, G. Darut, M.-P. Planche *et al.*, "Formation mechanisms of in-situ Al based intermetallic coatings manufactured by very-low pressure plasma spraying," *Surface and Coatings Technology*, vol. 334, pp. 300-304, 2018/01/25/, 2018.
- [38] J. Lawal, P. Kiryukhantsev-Korneev, A. Matthews *et al.*, "Mechanical properties and abrasive wear behaviour of Al-based PVD amorphous/nanostructured coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 310, pp. 59-69, 2017/01/25/, 2017.
- [39] P. V. Suneesh, T. G. Satheesh Babu, and T. Ramachandran, "Electrodeposition of aluminium and aluminium-copper alloys from a room temperature ionic liquid electrolyte containing aluminium chloride and triethylamine hydrochloride," *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, vol. 20, no. 9, pp. 909-916, September 01, 2013.
- [40] Y. Hou, R. Li, and J. Liang, "Simultaneous electropolishing and electrodeposition of aluminum in ionic liquid under ambient conditions," *Applied Surface Science*, vol. 434, pp. 918-921, 2018/03/15/, 2018.
- [41] Q. Zhang, Q. Wang, S. Zhang *et al.*, *Effect of nicotinamide on electrodeposition of Al from aluminium*

- chloride (AlCl_3)-1-butyl-3-methylimidazolium chloride ($[\text{Bmim}]\text{Cl}$) ionic liquids, 2014.
- [42] X. Nie, E. I. Meletis, J. C. Jiang *et al.*, "Abrasive wear/corrosion properties and TEM analysis of Al_2O_3 coatings fabricated using plasma electrolysis," *Surface and Coatings Technology*, vol. 149, no. 2–3, pp. 245-251, 1/15/, 2002.
 - [43] "Preparation of alumina films from a new sol-gel route."
 - [44] M. S. Hu, M. D. Thouless, and A. G. Evans, "The decohesion of thin films from brittle substrates," *Acta Metallurgica*, vol. 36, no. 5, pp. 1301-1307, 1988/05/01, 1988.
 - [45] Y. Gao, M. Jie, and Y. Liu, "Mechanical properties of Al_2O_3 ceramic coatings prepared by plasma spraying on magnesium alloy," *Surface and Coatings Technology*, vol. 315, pp. 214-219, 4/15/, 2017.
 - [46] N. M. Chelliah, A. Saxena, K. Sharma *et al.*, "Surface characterization of nanoporous aluminium oxide films synthesized by single-step DC and AC anodization," *Surfaces and Interfaces*, vol. 7, pp. 139-145, 2017.
 - [47] L. Wang, J. J. Yang, Y. J. Feng *et al.*, "Preparation and characterization of Al_2O_3 coating by MOD method on CLF-1 RAFM steel," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 487, pp. 280-287, 4/15/, 2017.
 - [48] Y. Huang, D. K. Sarkar, and X. Grant Chen, "Superhydrophobic aluminum alloy surfaces prepared by chemical etching process and their corrosion resistance properties," *Applied Surface Science*, vol. 356, pp. 1012-1024, 2015.
 - [49] S.-E. Wulf, W. Krauss, and J. Konys, "Corrosion resistance of Al-based coatings in flowing Pb–15.7Li produced by aluminum electrodeposition from ionic liquids," *Nuclear Materials and Energy*, vol. 9, pp. 519-523, 2016.
 - [50] S. Sutha, S. Suresh, B. Raj *et al.*, "Transparent alumina based superhydrophobic self-cleaning coatings for solar cell cover glass applications," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 165, pp. 128-137, 2017.
 - [51] Y. Huang, D. Sarkar, and X.-G. Chen, "Fabrication of Corrosion Resistance Micro-Nanostructured Superhydrophobic Anodized Aluminum in a One-Step Electrodeposition Process," *Metals*, vol. 6, no. 3, pp. 47, 2016.
 - [52] P. G. de Gennes, "Wetting: statics and dynamics," *Reviews of Modern Physics*, vol. 57, no. 3, pp. 827-863, 07/01/, 1985.
 - [53] R. E. Johnson, and R. H. Dettre, "Contact Angle Hysteresis," *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*, Advances in Chemistry 43, pp. 112-135: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1964.
 - [54] M. Nosonovsky, and B. Bhushan, *Multiscale dissipative mechanisms and hierarchical surfaces: friction, superhydrophobicity, and biomimetics*: Springer Science & Business Media, 2008.
 - [55] S. Pan, N. Wang, D. Xiong *et al.*, "Fabrication of superhydrophobic coating via spraying method and its applications in anti-icing and anti-corrosion," *Applied Surface Science*, vol. 389, pp. 547-553, 12/15/, 2016.
 - [56] J. Lomga, P. Varshney, D. Nanda *et al.*, "Fabrication of durable and regenerable superhydrophobic coatings with excellent self-cleaning and anti-fogging properties for aluminium surfaces," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 702, pp. 161-170, 4/25/, 2017.
 - [57] A. M. Mohamed, A. M. Abdullah, and N. A. Younan, "Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces: A review," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 8, no. 6, pp. 749-765, 2015.
 - [58] T. Liu, S. Chen, S. Cheng *et al.*, "Corrosion behavior of super-hydrophobic surface on copper in seawater," *Electrochimica Acta*, vol. 52, no. 28, pp. 8003-8007, 11/1/, 2007.
 - [59] J. Wu, C. Cai, Z. Zhou *et al.*, "Low-cost mussel inspired poly(catechol/polyamine) coating with superior anti-corrosion capability on copper," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 463, pp. 214-221, 2/1/, 2016.
 - [60] L. B. Boinovich, S. V. Gnedenkov, D. A. Alpysbaeva *et al.*, "Corrosion resistance of composite coatings on low-carbon steel containing hydrophobic and superhydrophobic layers in combination with oxide sublayers," *Corrosion Science*, vol. 55, pp. 238-245, 2//, 2012.
 - [61] S. Zhang, Q. Li, B. Chen *et al.*, "Preparation and corrosion resistance studies of nanometric sol-gel-based CeO_2 film with a chromium-free pretreatment on AZ91D magnesium alloy," *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 3, pp. 870-877, 1/1/, 2010.
 - [62] D. Zhang, L. Wang, H. Qian *et al.*, "Superhydrophobic surfaces for corrosion protection: a review of recent progresses and future directions," *Journal of Coatings Technology and Research*, vol. 13, no.

- 1, pp. 11-29, 2016.
- [63] S. A. Umoren, and M. M. Solomon, "Synergistic corrosion inhibition effect of metal cations and mixtures of organic compounds: A Review," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 5, no. 1, pp. 246-273, 2//, 2017.
- [64] S. Rajendran, B. V. Apparao, and N. Palaniswamy, "Synergistic, antagonistic and biocidal effects of amino (trimethylene phosphonic acid), polyacrylamide and Zn²⁺ on the inhibition of corrosion of mild steel in neutral aqueous environment," *Anti-Corrosion Methods and Materials*, vol. 44, no. 5, pp. 308-313, 1997.
- [65] K. Aramaki, M. Hagiwara, and H. Nishihara, "The synergistic effect of anions and the ammonium cation on the inhibition of iron corrosion in acid solution," *Corrosion Science*, vol. 27, no. 5, pp. 487-497, 1987/01/01, 1987.
- [66] M. Salasi, T. Shahrabi, E. Roayaei *et al.*, "The electrochemical behaviour of environment-friendly inhibitors of silicate and phosphonate in corrosion control of carbon steel in soft water media," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 104, no. 1, pp. 183-190, 7/15/, 2007.
- [67] M. H. Wahdan, "The synergistic inhibition effect and thermodynamic properties of 2-mercaptobenzimidazol and some selected cations as a mixed inhibitor for pickling of mild steel in acid solution," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 49, no. 2, pp. 135-140, 1997/06/30, 1997.
- [68] N. Saleema, D. K. Sarkar, R. W. Paynter *et al.*, "Superhydrophobic Aluminum Alloy Surfaces by a Novel One-Step Process," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 2, no. 9, pp. 2500-2502, 2010/09/22, 2010.
- [69] Y. Huang, D. K. Sarkar, and X.-G. Chen, "Fabrication of superhydrophobic surfaces on aluminum alloy via electrodeposition of copper followed by electrochemical modification," *Nano-Micro Letters*, vol. 3, no. 3, pp. 160-165, 2011.
- [70] Y. Huang, D. K. Sarkar, D. Gallant *et al.*, "Corrosion resistance properties of superhydrophobic copper surfaces fabricated by one-step electrochemical modification process," *Applied Surface Science*, vol. 282, pp. 689-694, 2013.
- [71] Y. Huang, D. K. Sarkar, and X. G. Chen, "Superhydrophobic nanostructured ZnO thin films on aluminum alloy substrates by electrophoretic deposition process," *Applied Surface Science*, vol. 327, pp. 327-334, 2015.
- [72] T. Jiang, M. J. Chollier Brym, G. Dubé *et al.*, *Studies on the AlCl₃/dimethylsulfone (DMSO₂) electrolytes for the aluminum deposition processes*, 2007.
- [73] A. S. Ismail, "Electrodeposition of aluminium-copper alloy from 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide ionic liquid," *Egyptian Journal of Petroleum*, vol. 26, no. 1, pp. 61-65, 2017/03/01/, 2017.
- [74] Y. Liu, X. Zhou, S. B. Lyon *et al.*, "An organic coating pigmented with strontium aluminium polyphosphate for corrosion protection of zinc alloy coated steel," *Progress in Organic Coatings*, vol. 102, Part A, pp. 29-36, 1//, 2017.
- [75] J.-D. Brassard, D. K. Sarkar, and J. Perron, "Fluorine Based Superhydrophobic Coatings," *Applied Sciences*, vol. 2, no. 4, pp. 453-464, 2012.
- [76] U. U. Ghosh, M. Chakraborty, A. B. Bhandari *et al.*, "Effect of Surface Wettability on Crack Dynamics and Morphology of Colloidal Films," *Langmuir*, vol. 31, no. 22, pp. 6001-6010, 2015/06/09, 2015.
- [77] Q. Zheng, and C. Lü, "Size Effects of Surface Roughness to Superhydrophobicity," *Procedia IUTAM*, vol. 10, pp. 462-475, 2014.
- [78] Y. Yuan, and T. R. Lee, "Contact Angle and Wetting Properties," vol. 51, pp. 3-34, 2013.
- [79] C. M. Parler, J. A. Ritter, and M. D. Amiridis, "Infrared spectroscopic study of sol-gel derived mixed-metal oxides," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 279, no. 2-3, pp. 119-125, 2001.
- [80] A. Siddaramanna, N. Saleema, and D. K. Sarkar, "A versatile cost-effective and one step process to engineer ZnO superhydrophobic surfaces on Al substrate," *Applied Surface Science*, vol. 311, pp. 182-188, 2014/08/30/, 2014.
- [81] B. Stuart, *Infrared spectroscopy*: Wiley Online Library, 2005.
- [82] Y. Guo, Y. Jin, and Z. Su, "Spectroscopic study of side-chain melting and crystallization of regioregular poly (3-dodecylthiophene)," *Polymer Chemistry*, vol. 3, no. 4, pp. 861-864, 2012.
- [83] A. Vazquez, T. Lopez, R. Gomez *et al.*, "X-ray diffraction, FTIR, and NMR characterization of sol-gel

- alumina doped with lanthanum and cerium," *Journal of solid state chemistry*, vol. 128, no. 2, pp. 161-168, 1997.
- [84] J. T. Klopogge, L. Hickey, and R. L. Frost, "FT - Raman and FT - IR spectroscopic study of synthetic Mg/Zn/Al - hydrotalcites," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 35, no. 11, pp. 967-974, 2004.
- [85] Y. Yang, C. Xia, Z. Feng *et al.*, "Corrosion and passivation of annealed Ti-20Zr-6.5Al-4V alloy," *Corrosion Science*, vol. 101, pp. 56-65, 2015.
- [86] D. I. Njoku, M. Cui, H. Xiao *et al.*, "Understanding the anticorrosive protective mechanisms of modified epoxy coatings with improved barrier, active and self-healing functionalities: EIS and spectroscopic techniques," *Scientific Reports*, vol. 7, no. 1, pp. 15597, 2017/11/15, 2017.
- [87] P. Bonora, F. Deflorian, and L. Fedrizzi, "Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion," *Electrochimica Acta*, vol. 41, no. 7-8, pp. 1073-1082, 1996.
- [88] Z. Y. Li, C. Q. Wang, G. Lu *et al.*, "Effects of Bone Marrow Mesenchymal Stem Cells on Hematopoietic Recovery and Acute Graft-Versus-Host Disease in Murine Allogeneic Umbilical Cord Blood Transplantation Model," *Cell Biochemistry and Biophysics*, vol. 70, no. 1, pp. 115-122, September 01, 2014.
- [89] A. Nouri, A. Beniaiche, B. M. Soucase *et al.*, "Photoluminescence study of Eu+3 doped ZnO nanocolumns prepared by electrodeposition method," *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, vol. 139, pp. 104-110, 6//, 2017.
- [90] X. Chen, J. Yuan, J. Huang *et al.*, "Large-scale fabrication of superhydrophobic polyurethane/nano-Al₂O₃ coatings by suspension flame spraying for anti-corrosion applications," *Applied Surface Science*, vol. 311, pp. 864-869, 2014.
- [91] X. Zhang, J. Liang, B. Liu *et al.*, "Preparation of superhydrophobic zinc coating for corrosion protection," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 454, pp. 113-118, 2014.
- [92] H. Li, S. Yu, X. Han *et al.*, "A Simple Method for Fabrication of Bionic Superhydrophobic Zinc Coating with Crater-like Structures on Steel Substrate," *Journal of Bionic Engineering*, vol. 13, no. 4, pp. 622-630, 2016/10/01, 2016.
- [93] F. M. Helaly, S. H. El Sabbagh, O. S. El Kinawy *et al.*, "Effect of synthesized zinc stearate on the properties of natural rubber vulcanizates in the absence and presence of some fillers," *Materials & Design*, vol. 32, no. 5, pp. 2835-2843, 2011/05/01/, 2011.

Chapitre 7: Conclusions

Ce projet fournit plusieurs recettes de fabrication de revêtements superhydrophobes à base d'aluminium par procédé d'électrodéposition sur des métaux comme le cuivre, l'acier ainsi que des substrats en alliage d'aluminium: revêtement de stéarate d'aluminium (AlSA), revêtement de stéarate d'aluminium modifié aux nanoparticules de ZnO (ZnO-AlSA) et revêtement de stéarate d'aluminium (Zn-AlSA) incorporé au Zn. La morphologie de surface, la mouillabilité ainsi que la composition chimique de ces revêtements à base d'aluminium ont été caractérisées pour une meilleure compréhension du phénomène superhydrophobe. En outre, les efforts d'études de corrosion ont été faits pour analyser les capacités de prévention de la corrosion de ces revêtements à base d'aluminium pour des substrats métalliques. Délicieusement, les études de corrosion du revêtement AlSA et du revêtement Zn-AlSA ont prouvé que ces deux revêtements ont une protection anticorrosion active pour les substrats métalliques. De plus, le revêtement de stéarate d'aluminium incorporé au Zn a démontré une excellente superhydrophobicité et un comportement anticorrosion extrêmement supérieur sur le substrat en alliage d'aluminium. Ces résultats devraient être en mesure d'actualiser une application plus large des surfaces métalliques modifiées superhydrophobes dans les industries.

Il convient de mentionner que le revêtement préparé avec uniquement de l'isopropoxyde d'aluminium (AlOx) s'est révélé non superhydrophobe et qu'il n'était pas capable de protéger le substrat de cuivre contre la corrosion.

Des revêtements de stéarate d'aluminium superhydrophobe (AlSA) ont été fabriqués sur des substrats de cuivre, d'acier et d'aluminium par un procédé d'électrodéposition en une étape dans une solution éthanolique contenant de l'acide stéarique et de l'isopropylate

d'aluminium. La condition de préparation optimale pour le revêtement AlSA sur substrat de cuivre est la condition avec le temps de revêtement de 10 min et le rapport molaire Al/SA de 0.33 lorsque la tension appliquée est de 30 V. Le revêtement optimal montre un comportement superhydrophobe fournissant l'angle de contact maximum de 161° et l'hystérésis d'angle de contact minimum de 2° . L'analyse de la corrosion du revêtement optimal montre une résistance à la polarisation supérieure de $962 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ par rapport à $2 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ du substrat de cuivre. L'analyse EIS montre que la résistance de transfert de charge pour le revêtement optimal et le substrat de cuivre sont respectivement de $10 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ et de $20 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$.

Des revêtements de stéarate d'aluminium modifié aux nanoparticules d'oxyde de zinc superhydrophobe (ZnO_AlSA) ont été préparés sur des substrats de cuivre par le procédé d'électrodéposition. Ces revêtements fabriqués sur des substrats de cuivre démontrent également superhydrophobie, il peut être déduit par la mesure de mouillabilité que l'hydrophobicité de tels revêtements augmente avec l'augmentation de la teneur en ZnO dans la solution d'électrolyte.

Des revêtements de stéarate d'aluminium (Zn-AlSA) superhydrophobes incorporés au Zn ont été fabriqués sur des substrats de cuivre, d'acier et d'aluminium par un procédé d'électrodéposition. Les revêtements Zn-AlSA superhydrophobes sur des substrats en cuivre possèdent d'excellentes propriétés anticorrosion. On peut constater que la résistance de polarisation et la résistance de transfert de charge des revêtements Zn-AlSA sur des substrats de cuivre augmentent avec l'augmentation du temps de dépôt pendant le processus de dépôt. Le temps de dépôt optimal pour la préparation d'un tel revêtement est de 10 minutes lorsque la teneur en Zn^{2+} dans la solution d'électrolyte est de 15.7 % et la tension

de revêtement est de 30V. Le revêtement Zn-AlSA superhydrophobe préparé sur un substrat en acier nettoyé avec la condition de préparation optimale présente également une bonne protection de corrosion contre l'eau salée. Le revêtement Zn-AlSA superhydrophobe préparé sur substrat d'aluminium avec la condition de préparation optimale fournit une propriété anticorrosion supérieure pour le substrat en alliage d'aluminium, fournissant la résistance de transfert de charge R_{ct} de $5 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ et la résistance de polarisation R_p de $4 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ lorsque le temps d'immersion du substrat dans la solution corrosive est 96 h.

Chapitre 8: Recommandations

Dans le présent travail, des revêtements à base d'aluminium superhydrophobe résistant à la corrosion ont été préparés sur des surfaces métalliques, d'excellentes propriétés anticorrosion du revêtement de stéarate d'aluminium et du revêtement de stéarate d'aluminium incorporé au Zn ont été confirmées, de tels revêtements superhydrophobes ont la capacité de protéger le métal comme le cuivre et l'aluminium d'être corrodés par la solution de chlorure de sodium de 3.5 wt.% avec le pH naturel de 5.9, cependant, dans la vraie vie, il existe d'autres types de solutions dont le pH est inférieur à 4 ou supérieur à 10, ce qui peut causer des dommages corrosifs potentiels aux surfaces métalliques. Une suggestion à avancer pour des recherches ultérieures peut être: analyser la prévention de la corrosion des revêtements contre les solutions acides ou basiques, la tentative de changement simple des solutions de corrosion pour diluer la solution d'acide sulfurique ou la solution alcaline de soude.

Les revêtements superhydrophobes préparés par le processus d'électrodéposition ont tendance à être en quelque sorte vulnérables pour gérer la force élevée soudaine de l'extérieur. Ainsi, les revêtements superhydrophobes à haute résistance doivent être étudiés. Le nanocristal de cellulose (CNC) est généralement isolé de la fibre de cellulose par une méthode d'hydrolyse acide. En raison de leur haute résistance et de leur respect de l'environnement, Les CNC sont souvent utilisés comme matériau de renforcement. Une suggestion sur la façon de préparer un revêtement à base d'aluminium superhydrophobe robuste et durable peut être l'étude de la combinaison de nanoparticules à haute résistance et de la solution électrolytique à base d'aluminium éthanolique pendant le processus d'électrodéposition.

Chapitre 9: Prix

Affiches:

1. Les films minces nanostructurés superhydrophobes à base d'Al pour la protection contre la corrosion des métaux **#poster, JER2016**
2. Synthèse et caractérisation des revêtements superhydrophobes de stéarate d'aluminium incorporé au Zn pour la protection active contre la corrosion des substrats de cuivre et d'aluminium **#poster, JER2017**

Prix:

1. Prix Hatch Award, 2016 REGAL journée des étudiants
2. Prix Alcoa Innovation Award, 2017 REGAL journée des étudiants